Über Aluminiumnitrid und Berylliumnitrid.

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ADOLF SPENGEL
Diplom-Ingenieur
aus
Frankfurt a. Main.

München.
Dr. Wild'sche Buchdruckerei Gebr. Parcus.
1912.

Über Aluminiumnitrid und Berylliumnitrid.

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

ADOLF SPENGEL
Diplom-Ingenieur
aus
Frankfurt a. Main.

München.
Dr. Wild'sche Buchdruckerei Gebr. Parcus.
1912.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren

Dr. Fichter und Dr. Rupe.

Basel, den 5. November 1912.

Prof. Dr. Rud. Fueter
Dekan.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorbemerkung.

Diese Arbeit entstand auf Anregung des Herrn Professor Fichter in der Anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt der Universität Basel. An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Fichter für die ersprießlichen Ratschläge und die Unterstützung, die er mir während der Anfertigung dieser Arbeit angedeihen ließ, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7

I. Historisch-kritischer Überblick 7

II. Theoretischer Teil.

1. Aluminiumnitrid; physikalische Eigenschaften 15
2. Verhalten von Aluminiumnitrid gegen Wasser 16
3. „ „ „ „ Alkalien 16
4. „ „ „ „ wässerige Säuren 17
5. „ „ „ „ wässerige Salzlösungen . . 18
6. „ „ „ „ gasförmige Salzsäure . . 18
7. „ „ „ „ Halogene 19
8. „ „ „ „ Schwefel und Chlor und gegen Schwefelchlorür 21
9. Aluminiumnitrid und Schwefel 22
10. „ „ Schwefelkohlenstoff 23
11. „ „ Phosphor 24
12. Verhalten von Aluminiumnitrid gegen Sauerstoff 24
13. „ „ „ „ Kohlendioxyd 25
14. „ „ „ „ Oxydationsmittel 25
15. Überführung des Nitridstickstoffs in Cyanid 28
16. Aluminiumnitrid und absoluter Alkohol 31
17. Aluminiumnitrid und Wasserstoff sowie die Zerlegung von Ammoniak durch Aluminiumnitrid 31
18. Verhalten von Aluminiumnitrid gegen Schwefelwasserstoff . . . 32
19. Aluminiumnitrid und Schwefeldioxyd 33
20. „ „ und Phosphortrichlorid 33
21. Verhalten von Aluminiumnitrid gegen Silizium und Bor 33
22. Aluminiumnitrid und Kohlenoxyd 34
23. „ „ und Kohlenstoff in einer Wasserstoffatmosphäre 34
24. Verhalten von Aluminiumkarbid gegen Stickstoff bei hoher Temp. 35
25. Eigenschaften des technischen Aluminiumnitrids 35
26. Darstellung von Berylliumnitrid aus Beryllium und Stickstoff bezw. Ammoniak 36
27. Eigenschaften und Reaktionen des Berylliumnitrids 37

III. Experimenteller Teil.

Beschreibung der Versuche und analytische Belege.

28. Darstellung von Aluminiumnitrid aus Aluminiumbronze und Stickstoff 38

Seite

29. Aluminiumnitrid und kochendes Wasser, Analysenbelege 42
30. „ „ schmelzendes Kaliumhydroxyd, „ 42
31. „ „ wässerige Säuren, „ 44
32. „ „ Salzlösungen, „ 47
33. „ „ gasförmige Salzsäure, „ 48
34. „ „ Halogene, „ 50
35. „ „ Schwefelchlorür, „ 51
36. „ „ Schwefel, „ 52
37. „ „ Schwefelkohlenstoff, „ 54
38. „ „ Phosphor, „ 56
39. „ „ Sauerstoff, „ 57
40. „ „ Kohlendioxyd, „ 57
41. „ „ Oxydationsmittel, „ 58
42. Überführung des Nitridstickstoffs in Cyanid, „ 59
43. Aluminiumnitrid und absoluter Alkohol, „ 62
44. Verhalten des Aluminiumnitrids gegen Schwefelwasserstoff . . . 63
45. Aluminiumnitrid und Kohlenoxyd, Bemerkung über die Darstellung von Kohlenoxyd, Analysenbelege 63
46. Verhalten von Aluminiumcarbid gegen Stickstoff bei hoher Temperatur, Analysenbelege 64
47. Eigenschaften des technischen Nitrids, Analysenbelege 66
48. Bestimmung des spezifischen Gewichts von Röhrennitrid und von technischem Nitrid 68
49. Darstellung von metallischen Beryllium 71
50. „ „ Berylliumnitrid mit Stickstoff 80
51. „ „ „ „ Ammoniak 82
52. Berylliumnitrid und kochendes Wasser, Analysenbelege 83
Zusammenstellung der Resultate 84

Einleitung.

Nachdem die Untersuchungen von Briegleb und Geuther[1]) ergeben hatten, daß sich Aluminium bei hoher Temperatur mit Stickstoff verbinden kann, erhielt J. W. Mallet[2]) das Aluminiumnitrid zufälligerweise als Nebenprodukt beim Studium der Einwirkung von Kohle auf Aluminium.

Weitere Versuche von Frank[3]) und Rossel, von Matignon[4]) und von Zenghelis,[5]) brachten keine wesentliche Vertiefung der Kenntnisse über diese Verbindung. Derartige Nitride hatten noch vor einem Jahrzehnt gar keine praktische Bedeutung, bis es O. Serpek gelang, Aluminiumnitrid im großen darzustellen und es zur Gewinnung von Ammoniak aus Luftstickstoff zu benützen. Ein lang erstrebtes Ziel war damit erreicht und, wie es scheint, ist die Aktivierung des Luftstickstoffs auf dem Wege über Aluminiumnitrid eine technisch aussichtsreiche Lösung der Stickstoffrage (vergl. z. B. Handelsblatt der Chemiker-Zeitung **36**, 951, 1006 (1912)).

In diese Zeit der ersten Darstellung im großen fällt auch Fr. Fichters Arbeit „Über Aluminiumnitrid".[6]) Die am Schlusse jener Abhandlung angekündigte weitere Untersuchung der Eigenschaften des Aluminiumnitrids sollte mir vorbehalten bleiben und sie bildet den Hauptteil der vorliegenden Arbeit.

I. Historisch-kritischer Überblick.

Für die Geschichte unserer Kenntnisse über das Aluminiumnitrid verweise ich auf die oben erwähnte Untersuchung von Fr. Fichter, ich möchte hier die seither veröffentlichte wissenschaftliche Literatur und die Patentliteratur kurz durchsprechen.

Die Darstellung des Aluminiumnitrids im wissenschaftlichen Laboratorium gründet sich immer auf die direkte Vereinigung der beiden Elemente bei höherer Temperatur. Diese Reaktion glückt schon beim Verbrennen von Aluminiumbronzepulver in

[1]) Ann. d. Chem. **123** (1862), 228.
[2]) Journ. Chem. Soc. **30** (1876), 349; Ann. d. Chem. **186** (1877), 157.
[3]) Chem.-Ztg. **20** (1896), 38; **21** (1897) 263.
[4]) C. R. **130** (1900), 1390.
[5]) Z. f. Elektrochem. **9** (1903), 698.
[6]) Z. f. anorg. Chemie **54** (1907) 322.

einem Tiegel an der Luft, und Fichter und Alber hatten gefunden, daß ein Zusatz von Ruß vorteilhaft wirke. Frank E. Weston & H. R. Ellis[1]) sind der Ansicht, daß zuerst die Kohle verbrennt, daß dadurch eine genügende Wärme zur Verbrennung des Aluminiums zu Aluminiumoxyd erzeugt wird, und daß endlich die letztere Reaktion eine Erhitzung des übrigen Aluminiums bis zur Bildungstemperatur des Aluminiumnitrids veranlaßt. Man könnte diesen Vorgang mit dem Abbrennen eines Streichholzes vergleichen, wo zuerst der Phosphor Feuer fängt, durch seine Verbrennungswärme den Schwefel bis zur Entzündung erwärmt und der letztere schließlich die Holzunterlage bis zur Entflammungstemperatur erhitzt.

Die Leichtigkeit der Bildung von Aluminiumnitrid aus Luftstickstoff wird recht anschaulich gemacht durch einen von H. Russel Ellis[2]) beschriebenen Vorlesungsversuch.

Zur Darstellung von reinem Aluminiumnitrid hatten Fichter und Alber Stickstoff auf Aluminiumbronzepulver bei hoher Temperatur einwirken lassen.

A. J. Sofianopoulos[3]) ersetzte den Stickstoff durch einen trockenen Ammoniakstrom[4]) und erhielt so das Nitrid als graue, amorphe, schwammige Masse, aus welcher er das überschüssige Aluminium durch Behandlung mit Quecksilber entfernte. Meiner Erfahrung nach sind schwammige Nitride nie hochprozentig. Ich erhielt auch derartige Präparate im Ammoniakstrome mit 10—13 % Stickstoff; natürlich sind diese Nitride einerseits infolge ihres Gehaltes an freiem Aluminium grau anstatt weiß gefärbt und andrerseits sind sie in ihren Eigenschaften absolut nicht vergleichbar mit hochprozentigen Nitriden. So gibt Sofianopoulos an, daß sein Aluminiumnitrid mit Säuren bereits in der Kälte reagiert habe, eine Behauptung, die mit meinen Untersuchungen an hochprozentigem „Röhrennitrid“[5]) in direktem Widerspruch steht.

Die chemische Erfahrung von Sofianopoulos erscheint auch in eigentümlichem Lichte, wenn er angibt, statt Ammoniak lassen sich bei seinem Verfahren auch Hydrazin oder Stickstoffwasserstoffsäure (!) bei Rotglut mit Aluminiumpulver in Reaktion bringen.

[1]) Chemical News **97**, 219 (1908); Trans. Faraday Soc. **4**, 60 (1908).
[2]) Chemical News **99**, 4 (1909).
[3]) Bull. Soc. chim. de France [4] **5** 614, (1909).
[4]) Schon Briegleb und Geuther haben für die Darstellung von Magnesiumnitrid Ammoniak angewendet. Ann. **123**, 236 (1862).
[5]) Ich nenne hier und im folgenden die in einem Rohr im Stickstoffstrom aus Aluminium dargestellten Präparate „Röhrennitrid“ im Gegensatz zu dem bei viel höherer Temperatur aus Aluminiumoxyd, Kohle und Stickstoff erhaltenen „technischen Nitrid“.

Kohn-Abrest hat im Jahre 1905 eine Arbeit[1]) veröffentlicht, die hier angeführt werden muß, da sie in einem gewissen Zusammenhang mit seinen späteren Untersuchungen über Aluminiumnitrid steht. Bei der Behandlung von Aluminiumpulver mit Sauerstoff unter Einhaltung ganz bestimmter Temperaturen will er nämlich bei 1000° ein Suboxyd AlO erhalten haben, unter anderen Versuchsbedingungen ein Oxyd von der Formel Al_4O_3 und möglicherweise ein solches von der Zusammensetzung Al_2O.

Nun neigt er auch beim Aluminiumnitrid zu der Annahme, es handle sich, bei Einhaltung niedriger Temperaturen, in Analogie mit seinen Suboxyden, um Subnitride des Aluminiums.

In seiner Abhandlung „über die aus dem an der Luft erhitzten Aluminium extrahierten Nitride und Oxyde“[2]) sagt er: „Erhitzt man Aluminiumpulver in einer sauerstoffreien Stickstoffatmosphäre auf 900°, so erhält man ein mit Stickstoff gesättigtes, dunkelgraues, in Stickstoff selbst bei 1100° beständiges Nitrid, das jedoch nicht der Zusammensetzung AlN entspricht. Wird dieses Nitrid an der Luft erhitzt, so beginnt bei 800° ein Austausch des Stickstoffs gegen Sauerstoff, es geht jedoch weniger Sauerstoff hinein als der Formel Al_2O_3 entspricht.“

Auf Grund meiner Erfahrungen muß ich hierauf erwidern: Reines Aluminiumnitrid ist weiß, dunkelgraue Nitride enthalten noch freies Aluminium, manchmal bis zu 3 %, trotzdem sie scheinbar mit Stickstoff gesättigt sind, denn eine Steigerung des Stickstoffgehaltes läßt sich durch Nachnitridieren nur bei feinstem Pulverisieren des Rohnitrides unter Anwendung hoher Temperaturen zwischen 1100° und 1200° oder durch Salzsäuregas bei Rotglut erreichen. Aus grauen Nitriden lassen sich wohl „Subnitride“ herausrechnen wie Al_5N_3 oder Al_3N_2, allein es wäre doch vor allem der Beweis zu erbringen, daß die untersuchten Präparate chemische Verbindungen und keine Gemische sind.

Ebenso verständlich ist, daß Kohn-Abrest durch das Erhitzen eines Nitrides an der Luft kein Oxyd von der Formel Al_2O_3[2]) erhalten konnte, denn die Verbrennung des Aluminiumnitrids an der Luft sowohl wie im Sauerstoff ist bei mittleren Temperaturen überhaupt nicht quantitativ durchzuführen infolge der Umhüllung des Nitrides mit Oxyd, die Produkte sind immer noch stickstoffhaltig. Später hat der Autor noch eine weitere Fehlerquelle ganz richtig erkannt, wenn er sagt: Aluminiumpulver[3]) enthalte gegen 6 % Aluminiumoxyd und die Produkte, die bei der Einwirkung von Stickstoff auf Aluminiumpulver ent-

[1]) C. R. **149**, 399.
[2]) C. R. **150**, 918 (1910).
[3]) Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **28**, 1010—17 (1911).

stehen, weisen höchstens einen Gehalt von 31,7 % Stickstoff anstatt der berechneten 34 % auf.

Nun, bei einem Reinheitsgrade des Ausgangsmaterials von ca. 93 % (ich rechne noch 1 % für Eisen und Silizium) entsprechen die 31,7 % ja auch dem höchstmöglichen Stickstoffgehalt und man darf daraus nicht andere Äquivalentverhältnisse von Stickstoff und Aluminium berechnen wollen. Die anfechtbaren Behauptungen von Kohn-Abrest sind auch in einer Polemik von O. Serpek ins rechte Licht gesetzt worden.[1] [2])

Daffy Wolk[3]) stellte nach Sofianopoulos Methode Aluminiumnitrid mit Hilfe von Ammoniak dar und gibt trotz des grauen, schwammigen Aussehens seines Präparates den Stickstoffgehalt zu 33,6 % an.

Das Nitrid soll sich nach seinen Beobachtungen bei Temperaturen über 1100° unter Zusammensintern zersetzen und keine konstante Zusammensetzung mehr aufweisen.

Diese eigentümliche, mit meinen Erfahrungen im Widerspruch stehende Behauptung läßt sich vielleicht folgendermaßen erklären. Bei hoher Temperatur geht eine Veränderung des vorher durch feinst verteilte Aluminiumbronze gleichmäßig grau gefärbten Produktes vor sich, indem nämlich durch das Zusammensintern nicht nur sehr hellgraue Nitridstücke resultieren, sondern auch durch das Zusammenschmelzen der Aluminiumpartikelchen der Anschein erweckt wird, es habe sich unter Verlust von Stickstoff Aluminium ausgeschieden, da man gelegentlich kleine Metallkügelchen vorfindet. Mit einer Zersetzung des Nitrides über 1100° hat aber diese Erscheinung nichts zu tun, das Röhrennitrid enthält bei 1000° nicht mehr Stickstoff als wie bei 1150—1200°, das freie Aluminium, das noch im gesinterten Nitrid steckt, läßt sich ohne nochmaliges Pulvern des Rohnitrides nicht nachnitridieren, deshalb bleibt es in den zusammengesinterten Stücken in Form von Kügelchen ausgeschieden und kann eine Zersetzung vortäuschen. Übrigens nimmt man auch in der Technik die Nachnitridierung des Rohnitrides bei 1600—1800° vor[4]) und dies beweist doch gerade das Gegenteil einer Zersetzung, nämlich noch Aufnahmefähigkeit des Aluminiums für Stickstoff.

Einen durchaus neuartigen Weg zur Darstellung von Aluminiumnitrid und anderen Nitriden betritt A. C. Vournasos,[5]) indem er Aluminiumpulver auf Cyangas, auf Cyanwasserstoffgas

[1]) C. R. **150**, 1520 (1910).
[2]) C. R. **150**, 1757 (1910).
[3]) C. R. **151**, 318 (1910); Bull. Soc. chim. de France [4] **7**, 768—74 (1910), Diss. Nancy (1910).
[4]) O. Serpek, D. R. P. 224 628 (1909), 246 419 (1909).
[5]) Bull. Soc. chim. de France [4] **9**, 506 (1911).

oder auf Alkalicyanide bei hoher Temperatur einwirken läßt nach den Gleichungen

$$C_2N_2 + 2\,Al = 2\,AlN + 2\,C$$
$$KCN + Al = AlN + K + C$$

Das so erhaltene Aluminiumnitrid stellt ein amorphes, gelbliches Pulver dar, leicht zersetzbar durch Alkalien und Mineralsäuren.

Theoretisches Interesse beanspruchen die Arbeiten von J. Shukow[1]) (von den französischen Autoren Joukoff geschrieben). Durch Messungen der Dissoziationsspannungen und des Leitvermögens verschiedener Nitride kommt er zu dem Schlusse, daß die Nitride des Magnesiums, Calciums und Aluminiums echte chemische Verbindungen sind, während Mangan, Chrom und Titan mit Stickstoff nur feste Lösungen bilden.

Es folgt daraus, daß Reaktionen der sogenannten Nitride von Chrom usw. nicht auf Aluminiumnitrid übertragen werden können.

Angesichts der großen Beständigkeit des Aluminiumnitrids ist eine in neuester Zeit von C. Matignon[2]) angestellte theoretische Untersuchung wichtig. Wenn man die Beständigkeit eines Hydrids, eines Oxyds und eines Nitrids vergleichen will, darf man nach seiner Anschauung die Bildungswärmen nicht auf die äquivalente Metallmenge beziehen und z. B. die thermochemischen Gleichungen nach

$$2\,Al + 6\,H = 2\,AlH_3$$
$$2\,Al + 3\,O = Al_2O_3$$
$$2\,Al + 2\,N = 2\,AlN$$

ansetzen, sondern man muß die Bildungswärmen auf je ein Mol Gas beziehen und also schreiben

$$\frac{2}{3}Al + H_2 = \frac{2}{3}AlH_3 + q_1$$
$$\frac{4}{3}Al + O_2 = \frac{2}{3}Al_2O_3 + 2\,q_2$$
$$\frac{6}{3}Al + N_2 = 2\,AlN + 3\,q_3$$

Die drei Verbindungen werden also von derselben Beständigkeit sein, wenn die Bildungswärmen q_1, $2\,q_2$ und $3\,q_3$ von derselben Größenordnung sind, vorausgesetzt, daß Metall und Verbindung im Augenblick der Reaktion fest sind. So erklärt sich, warum die Metallhydride trotz hoher Bildungswärme unbeständige Körper sind, während die Nitride im allgemeinen sehr beständig sind.

[1]) Chem. Centralbl. 1910, I, 1220, 1221.
[2]) C. R. **154**, 1164 (1912).

Auch ohne die thermochemische Hypothese steht übrigens die Beständigkeit des Aluminiumnitrids in Übereinstimmung mit unseren sonstigen Erfahrungen, insofern bei binären Verbindungen ganz allgemein diejenigen eine ausgezeichnete Stellung bezüglich Beständigkeit, Unlöslichkeit usw. einnehmen, bei denen die Komponenten dieselbe Valenz aufweisen, wie etwa die Beispiele Ag Cl, Ca O, Ba SO_4, Al PO_4, B PO_4, Si C belegen können.

Die technische Darstellung von Aluminiumnitrid kann natürlich nicht von dem teuren Aluminiummetall ausgehen, sondern sie muß Aluminiumoxyd und Kohle bei hoher Temperatur auf einander einwirken lassen, aus dem entstehenden Gemenge von Aluminiumkarbid, Aluminiummetall und unverändertem Aluminiumoxyd durch die Einwirkung von Stickstoff oder stickstoffreichem Generatorgas das Aluminiummetall wegfangen und dadurch die Reaktion zwischen Aluminiumkarbid und -Oxyd zur Bildung von weiteren Mengen von Aluminiummetall bezw. Aluminiumnitrid nach

$$Al_4 C_3 + Al_2 O_3 = 6\,Al + 3\,CO$$

begünstigen.

In den ersten Patenten von Dr. O. Serpek[1]) war dieser Zusammenhang nicht klar erkannt, und es wurde die Hypothese von einer Reaktion zwischen Aluminiumkarbid und Stickstoff aufgestellt.

Man weiß aber aus den Arbeiten von P. Askenasy und A. Lebedeff,[2]) daß beim elektrischen Erhitzen einer Mischung von Tonerde und Kohle immer nur Mischungen von Karbid und Aluminiummetall entstehen, es wird dort beispielsweise ein Produkt analysiert mit 37,3 % Karbid, 43,6 % Metall und 19,1 % Oxyd.

Auch H. Moissan[3]) hat ein Gemisch von Karbid und Metall erhalten, und R. Askenasy, W. Jackowsky und A. Waniczek[4]) hatten sogar einige Jahre vor der oben erwähnten Publikation die Anschauung vertreten, Aluminiumkarbid zersetze sich bei hoher Temperatur wieder unter Freiwerden von Aluminiummetall.

Rohes Aluminiumkarbid enthält also an sich reichliche Mengen von metallischem Aluminium und kann deshalb direkt Aluminiumnitrid bilden. Dr. O. Serpek hat nun aber das Verfahren soweit durchgearbeitet, daß das gesamte Aluminium der angewandten Tonerde in Nitrid übergeführt werden kann.

[1]) D. R. P. 181 991 (1905), 181 992 (1906), 183 702 (1905).
[2]) Z. f. E'chem. **16**, 559 (1910).
[3]) Four électrique, S. 321 (1897).
[4]) Z. f. E'chem. **14**, 811 (1909).

Für die fabrikmäßige Aluminiummetalldarstellung muß die rohe Tonerde, der Bauxit, stets einem Reinigungsprozeß unterworfen werden, um Eisenoxyd und Silikate zu entfernen. An Stelle der früheren Verfahren tritt nun heute die Serpeksche Reaktion: die rohe Tonerde wird mit Kohle im elektrischen Ofen in einem Generatorgasstrom erhitzt und in Nitrid verwandelt; das Nitrid wird mit Alkalilauge im Druckgefäß aufgeschlossen und in eine Aluminatlösung übergeführt, aus der nach dem Bayerschen Verfahren kristallisiertes Aluminiumhydroxyd gefällt werden kann, während gleichzeitig aus den Aufschließgefässen der ganze aufgenommene Stickstoff in Form von Ammoniak entweicht. Das Verfahren ist durch eine Reihe von Patenten geschützt,[1]) die z. T. auf den Namen der Société générale des nitrures eingetragen sind.

Durch weiteren Ausbau des Verfahrens gelang es schließlich, chemisch reines Nitrid mit 34 % Stickstoff technisch darzustellen, mit diesem Präparat, dem sog. „technischen Nitrid", das weiße hexagonale Kristalle von tafeliger Ausbildung bildet,[2]) habe ich ebenfalls einzelne Versuche durchgeführt.

Auch die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. besitzt eine Reihe von Patenten über Nitride und deren Verwendung.[3]) Vom Cyanstickstofftitan ausgehend, bearbeitete sie Titannitride sowie Siliziumstickstoffverbindungen, hierauf beschrieb sie die Darstellung von Ammoniak aus Mischnitriden, die aus Aluminiumnitrid und den Stickstoffverbindungen anderer Elemente bestehen und gelangte schließlich zur Verwendung von Aluminiumnitrid für die Darstellung von Ammoniak.

G. Bourgerel[4]) bespricht in der Abhandlung „Aluminiumnitrid-Aluminium-Salpetersäure" die Unkosten und Ausbeuten bei der elektrochemischen Darstellung dieser Stoffe im großen, er hält die Verwertung des Luftstickstoffs in Form von Aluminiumnitrid für unrentabel, dagegen erscheine die Fixierung des atmosphärischen Stickstoffs mittelst des elektrischen Funkens auf Salpetersäure aussichtsreicher, nach dem heutigen Stand der Technik ist jedoch eher das umgekehrte anzunehmen. Man

[1]) O. Serpek. D. R. P. 181 991, 181 992, 183 702, 206 588, 216 746, 224 628, 231 886, 235 213, 235 669, 236 044, 246 419, 246 334, 246 931, 246 932.

Soc. gén. d. nitrures: D. R. P. 238 340, 239 909, 241 339, 248 290.

[2]) E. Bronnert, Bull. Soc. Ind. de Mulhouse, janv.-févr. 1909.

[3]) B. A. und S. F. D. R. P. 202 563, 203 748, 203 750, 204 204, 204 475, 204 847, 234 129, 235 300, 235 662, 235 765, 235 766, 235 868, 236 342, 236 892, 236 395, 237 436, 241 510, 243 839, 246 554.

[4]) Moniteur scientifique. [5] I 561 (1911).

findet wenigstens in der neueren technischen Literatur optimistische Urteile über das Serpeksche Verfahren, so z. B. von M. Hasenclever,[1]) Marquart,[2]) Fr. Marre.[3])

Eine ganz neue sehr interessante Wendung bekommt die Darstellung der Nitride durch die Arbeit von Erich Beck.[4]) In seinen Studien über die Darstellung von Legierungen nitridbildender Metalle berichtet er von der Darstellung solcher Legierungen, von denen das eine Metall, z. B. Zinn, keine Neigung zur Nitridbildung habe, sondern lediglich als Lösungsmittel für das andere nitridbildende Metall, z. B. Magnesium, diene. Durch Einblasen von Stickstoff in die geschmolzene Legierung wird dann das Magnesium in Nitrid übergeführt, während das Zinnbad in einer anderen Abteilung des Apparates als Kathode aus geschmolzenen Magnesiumsalzen wieder Magnesium aufnimmt. Allerdings dürfte die Darstellung von Aluminiumnitrid nach diesem Prinzip schwierig sein, da es bisher nicht geglückt ist, aus geschmolzenem Aluminium erhebliche Mengen von Nitrid zu erhalten.

D. Mendelejeff[5]) hat bei der Aufstellung seines natürlichen Systems darauf hingewiesen, daß das Beryllium sich in vielen Richtungen dem Aluminium anschließt, ohne doch der Familie des Aluminiums anzugehören. Das Verhältnis zwischen Beryllium und Aluminium ist durchaus vergleichbar demjenigen zwischen Lithium und Magnesium oder demjenigen zwischen Bor und Silizium.

Wenn man nun berücksichtigt, daß von sämtlichen Metallen in der linken oberen Ecke des periodischen Systems Nitride bekannt sind

Li_3N[6]) B N
Mg_3N_2 Al N
Ca_3N_2

Ba_3N_2

so ist vorauszusehen, daß auch Beryllium ein Nitrid geben muß, das sich seiner Formel nach dem Magnesiumnitrid anschließen

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **30** 1291 (1911).
[2]) Z. f. E'chem. **16**, 409 (1910).
[3]) L'Engrais **27**, 577 (1912), Chem.-Ztg. **36**, Repertorium 514 (1912).
[4]) D. R. P. 196 323 (1906).
Metallurgie [**5**], 514 bis 521 (1908), C. 1908 I, 1341.
[5]) Ostwalds Klassiker Nr. 68, S. 68 (1871).
[6]) C. R. **114**, 120 (1892); Guntz, C. R. **123**, 995 (1896), C. 1897 I, 156; F. W. Dafert und R. Miklauz, Monatsh. f. Chem. **31**, 981 (1910); C. 1911 I, 459.

wird, während seine Eigenschaften mit denen des Aluminiumnitrids Analogieem aufweisen sollten.

In der Tat ist schon mehrfach in der Patentliteratur von Berylliumnitrid die Rede gewesen. So spricht die Badische Anilin- und Sodafabrik von der Reinigung der Nitride des Siliziums, Aluminiums, Titans, Zirkons und Berylliums[1]) und von der günstigen Wirkung, die eine Beimengung von Berylliumoxyd zur Tonerde bei der technischen Darstellung des Aluminiumnitrids ausübt.[2]) Die Société générale des nitrures will aus einer Mischung von Beryll und Kohle bei 1400—1500° im Stickstoffstrom Berylliumnitrid darstellen und es zur Gewinnung von Ammoniak verwerten.[3])

Ganz neuerdings hat A. C. Vournasos[4]) auch nach der beim Aluminiumnitrid angewandten Methode durch die Einwirkung von Berylliummetall auf Kaliumcyanid oder Mercuricyanid Berylliumnitrid gemengt mit Kohle erhalten und kurz charakterisiert.

Ich habe es mir zur Aufgabe gesetzt, die direkte Synthese des Berylliumnitrids aus Berylliummetall und Stickstoff durchzuführen.

II. Theoretischer Teil.

Über die Reaktionen des Aluminiumnitrids und über Berylliumnitrid

(auf Grund eigener Versuche).

1. Aluminiumnitrid.

Aluminiumnitrid ist ein farbloser Körper, seine Eigenschaften sind je nach den Bedingungen bei der Darstellung etwas verschieden. Bei niedriger Temperatur gewonnen, ist es anscheinend amorph und sehr locker (schwammiges Nitrid): bei 1100—1200° im Stickstoffstrome dargestellt, bildet es eine gesinterte Masse von größerer Dichte und geringerer Reaktionsfähigkeit (Röhrennitrid), bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens endlich erhält man es in Kristallen (technisches Nitrid), wovon mir eine genügende Menge zu meinen Versuchen zur Verfügung stand, dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. O. Serpek. Das spezifische Gewicht des Röhrennitrids beträgt 2,88, dasjenige des kristallisierten technischen Nitrids 3,18. Trotz dieses

[1]) D. R. P. 237 436 (v. 1909), C. 1911 II. 650.
[2]) D. R. P. 243 839 (v. 1909), C. 1912 I 865.
[3]) Franz. Pat. 438 248 (v. 1911); Chem.-Ztg. **36**, Repertorium 514 (1912).
[4]) Z. f. anorg. Ch. **76**, 191 (1912).

Unterschieds sind die Präparate chemisch identisch, sie unterscheiden sich nur durch ihre Dichte und durch die damit zusammenhängende Angreifbarkeit, ähnlich etwa wie die verschiedenen Modifikationen von Aluminiumoxyd spezifische Gewichte zwischen 3,725 und 4,11 aufweisen und gleichzeitig sich in der Reaktionsfähigkeit unterscheiden. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, Aluminiumnitrid zum Schmelzen zu bringen, wohl hauptsächlich aus dem äußerlichen Grunde, daß mir ein geeigneter elektrischer Vakuumofen fehlte.

2. Verhalten des Aluminiumnitrids gegen Wasser.

Läßt man feingepulvertes Aluminiumnitrid an der Luft stehen, so bemerkt man nach einiger Zeit einen deutlichen Geruch nach Ammoniak, dieselbe Beobachtung kann man an jeder Flasche machen, die Aluminiumnitrid enthält, beim Öffnen riecht man Ammoniak. Die Zersetzung ist jedoch nur sehr gering, bei tagelanger Behandlung mit kaltem Wasser gab das Pulver eines bei Sintertemperatur erhaltenen Aluminiumnitrids keine merkliche Menge Ammoniak an das Wasser ab, die Umsetzung ist also nur eine ganz allmähliche. Wesentlich beschleunigen kann man sie durch höhere Temperatur. Fr. Fichter[1]) hat im Einschmelzrohr durch mehrstündiges Erhitzen auf 135° etwa zwei Drittel des vorhandenen Stickstoffs abgespalten, nach den Angaben von O. Serpek[2]) verläuft diese Umsetzung im Autoklaven quantitativ. Ohne Anwendung von Druck konnte ich durch Kochen mit Wasser nur ein Drittel des vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak abspalten, außerdem wird Aluminiumhydroxyd gebildet, so daß der Prozeß nach folgender Gleichung verläuft:

$$2\,Al\,N + 6\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 2\,N\,H_3.$$

3. Verhalten des Aluminiumnitrids gegen Alkalien

Viel lebhafter als mit Wasser verläuft die Abspaltung von Ammoniak bei der Behandlung von Aluminiumnitrid mit Alkalihydroxyden. Es ist dies eine typische Reaktion der Nitride im allgemeinen und bereits eine Reihe von Autoren hat das Verhalten von Aluminiumnitridpräparaten und von anderen Nitriden in dieser Richtung untersucht.

Beim Kochen von Aluminiumnitrid mit konzentrierter wässeriger Alkalilösung entweicht der Stickstoff quantitativ als Ammoniak, doch auch diese Reaktion bedarf zu ihrer Vollendung einer gewissen Zeit, und zwar einer um so längeren, je dichter

[1]) Z. f. anorg. Chem. Bd. **54** [07] 326.
[2]) D. R. P. 246 419 (1909).

das Nitrid war. Schmelzendes Alkali endlich entwickelt so rasch Ammoniakgas, daß auf diese glatte Umsetzung eine analytische Untersuchungsmethode des Aluminiumnitrids gegründet werden kann. Unter Abspaltung von Ammoniak entsteht ein Alkalialuminat nach folgender Gleichung unter der Annahme, es bilde sich ein Trialkalialuminat in der überschüssigen Alkalischmelze:

$$3\,KOH + AlN = NH_3 + Al(OK)_3.$$

4. Verhalten des Aluminiumnitrids gegen wässerige Säuren.

In derselben Weise, wie es gelingt aus Nitriden mit Wasser Ammoniak abzuspalten, kann man durch Behandlung eines Nitrides mit Säuren die betreffenden Ammoniumsalze gewinnen. Sofianopoulos gibt an, daß sein schwammiges Nitrid mit Säuren in der Kälte reagiert habe. Bei gesintertem Röhrennitrid ist eine Reaktion in der Kälte nicht wahrnehmbar.

Von kräftigster Wirkung auf Aluminiumnitrid fand ich mäßig konzentrierte wässerige Flußsäure, insofern sie bei Wasserbadtemperatur und in wesentlich kürzerer Zeit als wie sie andere Säuren erfordern das Aluminiumnitrid zersetzt. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$AlN + 4\,HR = AlR_3 + NH_4R,$$

wobei R ein einwertiges Säureradikal bedeutet.

Eine ebenfalls quantitative Umsetzung erreichte ich durch die Anwendung verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure und da die Reaktion sich bequem in einem Kjeldahlkölbchen ausführen läßt, so bediente ich mich für die Folge ausschließlich dieser Methode zur Analyse des von mir hergestellten Nitrids.

Bei Anwendung konzentrierter Schwefelsäure 1,84 läßt sich eine quantitative Umsetzung mit Aluminiumnitrid infolge der Schwerlöslichkeit des Aluminiumsulfats nicht durchführen. Der konzentrierten Schwefelsäure gleicht völlig in ihrem Verhalten die konzentrierte Salpetersäure. Solche vom spezifischen Gewicht 1,4 reagiert nur sehr träge mit Aluminiumnitrid, das erinnert an das passive Verhalten des Aluminiums gegen Salpetersäure. Erst verdünnte, etwa doppeltnormale Salpetersäure bewirkt eine quantitative Abscheidung des Stickstoffs als Ammonnitrat, doch verläuft die Reaktion langsamer als mit den oben genannten Säuren.

Bromwasserstoffsäure wirkt nur wenig: anderthalbfach normale Säure scheint nicht mit Aluminiumnitrid zu reagieren, erst mit fünffach normaler Bromwasserstoffsäure gelang es, in quantitativer Ausbeute Ammoniumbronid und Aluminiumbromid zu erhalten.

Kocht man Aluminiumnitrid mit einer verdünnten Lösung von Hexachloroplatinsäure, so beobachtet man bald die Abscheidung des schwerlöslichen Ammoniumchloroplatinats nach der Gleichung:

$$2\,AlN + 4\,H_2\,[PtCl_6] = Al_2\,[PtCl_6]_3 + (NH_4)_2\,[PtCl_6].$$

5. Verhalten des Aluminiumnitrids gegen wässerige Salzlösungen.

Lösungen von Salzen, die der Hydrolyse unterworfen sind, vermögen Aluminiumnitrid beim Kochen mehr oder weniger weitgehend zu zersetzen.

Eine 3%ige Alaunlösung erwies sich als nicht sehr wirksam, sie reagiert kaum energischer als reines Wasser, es scheidet sich bei der Reaktion weißes basisches Salz ab. Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat diese Reaktion zum Gegenstand eines Patentes gemacht[1]) und faßt den Vorgang so auf, daß z. B. Schwefelsäure auf einen Teil des Nitrids zunächst unter Bildung von Ammoniumsulfat und Aluminiumsulfat einwirkt, und daß dann das entstandene Aluminiumsulfat seinerseits unter Bildung von Aluminiumhydroxyd und Ammoniumsulfat weiteres Aluminiumnitrid zersetzt: beide Reaktionsstufen können also in eine Gleichung zusammengefaßt werden:

$$2\,AlN + H_2\,SO_4 + 6\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + (NH_4)_2\,SO_4.$$

Besser gelingt die Zersetzung des Aluminiumnitrids mit etwa 2% Lösungen von Eisenchlorid; es scheidet sich allmählich das gelbe, von P é a n d e S t. G i l l e s[2]) beschriebene Eisenoxydgel ab, und der Stickstoffgehalt des Nitrids wurde bei einem Versuche zu zwei Dritteln in Ammoniumchlorid verwandelt.

6. Verhalten des Aluminiumnitrids gegen gasförmige Salzsäure.

So einfach der Versuch auf den ersten Blick zu sein scheint, so schwierig gestaltet sich jedoch dessen Ausführung, will man ein richtiges Bild vom Verhalten des Aluminiumnitrids gegen gasförmige Salzsäure gewinnen.

Da das Aluminiumnitrid in der Hitze äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit ist, muß man jede Spur Wasser sorgfältigst ausschließen. Ist dies geschehen, so verflüchtigen sich zunächst im Salzsäuregas bei Rotglut die Verunreinigungen des Aluminiumnitrids, nämlich Eisenchlorid, das aus dem vorhandenen Eisenoxyd und Eisenmetall entsteht. Ungenügend nitridierte, von freiem Aluminium graugefärbte Präparate werden unter Verflüchtigung von Aluminiumchlorid weiß.

[1]) D. R. P. 235 868 (v. 1909).
[2]) Ann. de Chimie et de Physique [3] **46**, 47 (1856).

Diese Reinigung geht rasch bei relativ niedriger Temperatur vor sich und die Reaktion scheint nach einiger Zeit zum Stillstand zu kommen. Erhitzt man jedoch weiter einige Stunden in einem absolut trockenen Salzsäuregasstrom bis zum Erweichen des Glases, so beobachtet man die Bildung eines weißen Beschlages, der leicht mit Ammoniumchlorid identifiziert werden kann. Das Aluminiumnitrid selbst wird also ebenfalls langsam von Salzsäuregas angegriffen unter Bildung von wasserfreiem Aluminiumchlorid und Ammoniumchlorid.

Durch die Behandlung mit Salzsäuregas wird Aluminiumnitrid nicht nur rein weiß, sondern sein Stickstoffgehalt steigt auch infolge der Entfernung des verunreinigenden Eisens.

Einen Überblick über diese Anreicherung mit Salzsäuregas gibt folgende Tabelle:

Art des angewandten Präparates	Stickstoffgehalt vor der Behandlung mit Salzsäuregas in %	Verflüchtigung im Salzsäuregas in %	Stickstoffgehalt nach der Behandlung mit Salzsäuregas in %
Röhren-Nitrid	31,71	4,83	32,43
	31,71	4,29	32,65
	32,79	2,62	33,31
	32,79	4,56	33,65

Durch eine kurze Behandlung mit trockenem Salzsäuregas bei Rotglut, gelingt es also, sowohl das freie Aluminium als auch das die Bronze verunreinigende Eisen zu entfernen, und zu rein weißem hochprozentigem Aluminiumnitrid zu gelangen.

Unterwirft man ein bereits im Bromstrome gereinigtes Nitrid (siehe folgendes Kapitel) der Behandlung mit Salzsäure, so beobachtet man nur ganz allmählich die Bildung der Chloride des Ammoniums und Aluminiums.

7. Verhalten des Aluminiumnitrids gegen Halogene.

A. J. Sofianopoulos[1]) fand, daß das von ihm im Ammoniakstrome erhaltene schwammige Nitrid leicht mit den Halogenen unter Stickstoffentwicklung das entsprechende Aluminiumsalz gab.

Eine leichte Einwirkung der Halogene konnte ich an den von mir dargestellten gesinterten Präparaten nicht feststellen.

Bei der Ausführung meiner Versuche, wiederum unter sorg-

[1]) Vergl. S. 8.

fältigstem Ausschluß der Feuchtigkeit, ließ ich trockenes Chlorgas im Verbrennungsofen über Aluminiumnitrid streichen und erhitzte allmählich auf hellste Rotglut. Bereits bei niedriger Temperatur beobachtete ich eine Funkenbildung und im kälteren Teil des Rohres das Auftreten eines gelben Beschlages.

Diese Feuererscheinung rührt wahrscheinlich von Spuren von Luft im Chlorgase her, denn bei Anwendung lufthaltigen Chlors zu einem bestimmten Zwecke beobachtete ich diese Erscheinung aufs lebhafteste gesteigert, hierbei vereinigt sich das Eisen mit Chlor zum flüchtigen Ferrichlorid. Allmählich hört die Feuererscheinung auf, sie ist keine für das Aluminiumnitrid typische Reaktion und hinter den gelben Eisenchloridbeschlag lagert sich ein weißer von Aluminiumchlorid. Der Stickstoff entweicht frei, in einem Azotometer konnten in ca. 10 Minuten 18 ccm aufgefangen werden.

Bei Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit ist der Angriff des Chlors nur langsam. Viel energischer ist die Einwirkung feuchten oder lufthaltigen Chlors und man beobachtet durch die ganze Masse hindurch lebhaftes Glühen und Aufleuchten. Das zurückbleibende weiße Aluminiumnitrid ist in diesem Falle jedoch stark mit nicht flüchtigem Aluminiumoxychlorid durchsetzt und unbrauchbar.

Das im trockenen Chlorgase zurückbleibende Aluminiumnitrid ist ein völlig weißes, laut Analysenbefund chlorfreies, in seinem Stickstoffgehalte angereichertes Produkt, beispielsweise stieg der Stickstoffgehalt von 31,71 % auf 32,35 %, erfuhr also fast die gleiche Anreicherung wie mit Salzsäuregas.

Das Aluminiumnitrid zerfällt demnach im Chlorstrome bei ca. 760° langsam nach der Gleichung:

$$2\,AlN + 3\,Cl_2 \quad 2\,AlCl_3 + N_2.$$

Beim Behandeln einer größeren Menge Rohnitrid im Chlorstrom beobachtete ich gelegentlich das Auftreten dünner goldgelber, irisierender sehr schwer flüchtiger Kriställchen. Ihre Menge war für eine quantitative Analyse zu gering, qualitativ konnte darin nur Tonerde nachgewiesen werden, es handelte sich vermutlich um kristallisiertes durch etwas Eisenoxyd gefärbtes Aluminiumoxyd, das unter solchen Bedingungen nach den Versuchen von Loyer,[1]) oder von Hautefeuille und Perret[2]) sich wohl bilden könnte.

Brom dampf, unter denselben Bedingungen wie Chlorgas bei hoher Temperatur mit Aluminiumnitrid zusammengebracht, bleibt in der Wirkung sowohl hinter dem Chlor als auch der gasförmigen Salzsäure zurück. Ein sichtbarer Angriff war selbst bei 800° nicht zu beobachten.

[1]) Bull. Soc. chim. [3] **17**, 345 (1897).
[2]) C. R. **110**, 1038 (1890).

Funkenbildung trat nicht ein, ebensowenig der Zerfall in Aluminiumbromid und Stickstoff. Im Gegensatz zum Salzsäuregas, das bei hoher Temperatur immerhin das Aluminiumnitrid angreift, kann demnach das Brom als harmloses Reinigungsmittel angewendet werden, da es lediglich auf das Eisen und allenfalls vorhandenes freies Aluminium wirkt, dementsprechend beobachtete ich auch bei der Behandlung mit Brom eine Anreicherung des Stickstoffgehaltes von 31,71 % auf 32,29 %.

8. Verhalten des Aluminiumnitrids gegen Schwefel und Chlor und gegen Schwefelchlorür (Schwefelmonochlorid).

Durch die „Sulfobromierung" wurde bei den Trennungen von Platin und Zinn[1]) eine Übertragung von Brom auf Zinn schon bei der niedrigen Temperatur siedenden Bromschwefels erreicht. Auf Grund dieser Erfahrung mischte ich Aluminiumnitrid mit Schwefel und leitete unter Erwärmen Chlorgas darüber. Die Reaktion verlief aber nicht wesentlich anders als mit Chlor allein. Nach Abtreiben des Schwefels im Chlorstrome trat das Verglimmen ein, dementsprechend an den kälteren Teilen des Rohres ein orangefarbener Beschlag von Eisenchlorid und das Nitrid wurde infolge der niedrigen Reaktionstemperatur nur wenig angegriffen. (Verflüchtigung von 10,61 % und 15,13 %.) Das zurückbleibende Nitrid war heller in der Farbe, sein Stickstoffgehalt war um mehr als 2 % gestiegen (von 29,68 % auf 31,81 %), die stärkere Anreicherung ist veranlaßt durch die Entfernung des freien Aluminiums. In diesem Nitrid waren auch wieder die bereits beschriebenen gelben Kristalle[2]) sichtbar.

Da bei dieser Versuchsanordnung der Siedepunkt des Chlorschwefels (136°) nicht überschritten werden durfte, verwendete ich in der Folge fertiges Schwefelchlorür, dessen Dampf in einem Verbrennungsofen über erhitztes Nitrid geleitet wurde. Ähnlich verwenden C. Matignon und F. Bourion[3]) eine Mischung von Chlorschwefel und Chlor zum Umwandeln von Oxyde in Chloride.

Ich fand hierbei, daß bei Rotglut Chlorschwefel allein völlig genügt, um Aluminiumnitrid zu zerlegen unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Das Aluminiumnitrid verflüchtigt sich vollständig samt seinen Verunreinigungen, zurück blieben nur Spuren von Kohlenstoff (0,0013 %), der Stickstoff konnte in einem Azotometer aufgefangen und nachgewiesen werden.

[1]) Z. f. analyt. Ch. **50**, 165 (1911).
[2]) von Aluminiumoxyd.
[3]) C. R. **138**, 631 (1904); vergl. C. **1904** I 1056.

In dem dampfförmigen Chlorschwefel wirkt zunächst offenbar der Schwefel auf das Aluminiumnitrid ein, vielleicht unter Bildung von schwefelhaltigen Zwischenprodukten, die alsdann der Chlorierung leichter zugänglich sind, als das Aluminiumnitrid selbst. Um dieser Frage näher zu kommen, goß ich auf Aluminiumbronze Chlorschwefel, in der Kälte reagieren beide nicht miteinander, dagegen nach kurzem Erwärmen heftig unter Feuererscheinung, wie bereits Baudrimont[1]) beobachtete. Während ein dicker weißer Rauch von Aluminiumchlorid entweicht, konnte ich im Rückstand Aluminiumsulfid nachweisen, ähnlich wie Wöhler[2]) am Arsen die gleichzeitige Bildung von Arsensulfid und Chlorid beobachtete.

Die Einwirkung des Chlorschwefels auf Aluminiumnitrid muß demgemäß vielleicht durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$6\,AlN + 3\,S_2Cl_2 = 2\,AlCl_3 + 2\,Al_2S_3 + 3\,N_2.$$

Doch erhält man schließlich nur Aluminiumchlorid und Stickstoff, so daß der Schwefel hauptsächlich als Halogenüberträger wirkt. An kälteren Teilen des Rohres findet man gelbe kristallinische Massen, welche vermutlich die Doppelverbindung $2\,AlCl_3 . SCl_4$[3]) darstellen.

9. Aluminiumnitrid und Schwefel.

Im Gegensatz zu der äußerst heftigen Reaktion bei der direkten Vereinigung von Schwefel und Aluminium wirkt Aluminiumnitrid kaum auf Schwefel ein. Verschiedene Versuche, bei denen Aluminiumnitrid im Schwefeldampf erhitzt worden war, hatten ein negatives Resultat ergeben, etwas besser gestaltete sich die Sache bei Anwendung höherer Temperatur im Druckrohre.

Nach zwölfstündigem Erhitzen auf 380—400° erhielt ich ein Reaktionsprodukt, das aus 10½ % Aluminiumsulfid und 89½ % unangegriffenem Nitrid bestand.

Wilhelm Biltz[4]) hat neuerdings gezeigt, daß Aluminiumsulfid bei 1095° im Stickstoffstrom unverändert schmilzt und bei 2100° sogar teilweise in Aluminiummonosulfid AlS und Schwefel zerlegt wird, wobei den Analysen nach keine Stickstoffaufnahme erfolgt, eine Reaktion im Sinne der Gleichung $2\,Al_2S_3 + 2\,N_2 = 4\,AlN + 3\,S_2$ ist demnach ausgeschlossen.

[1]) C. R. **64**, 368 (1867).
[2]) Ann. **73**, 374 (1850).
[3]) Weber, Pogg. Ann. **104**, 421 (1858), Gmelin-Kraut-Friedheim Hdbch. II, II 631.
[4]) Z. f. anorg. Ch. **71**, 182 (1911).

Um so eher sollte auf Grund der außerordentlichen Beständigkeit des Sulfids die umgekehrte Reaktion sich durchführen lassen:

$$4\,Al\,N + 3\,S_2 = 2\,Al_2S_3 + 2\,N_2.$$

Für das Gelingen einer derartigen Umsetzung spricht auch die Lebhaftigkeit, mit der Aluminiumkarbid nach H. Moissan [1]) bei Dunkelrotglut mit Schwefel reagiert.

Aber auch bei längerem Erhitzen von Aluminiumnitrid und Schwefel auf 550—600° [2]) erhielt ich jeweils nach Entfernung des freien Schwefels so unbedeutende Mengen von Aluminiumsulfid, daß ich auf eine Fortsetzung dieser Versuche verzichtete.

10. Aluminiumnitrid und Schwefelkohlenstoff.

Frémy [3]) ließ den Dampf von Schwefelkohlenstoff über weißglühende Tonerde streichen und erhielt so angeblich Aluminiumsulfid. Ein mit Schwefelkohlenstoffdampf beladener Stickstoffstrom wirkt auf erhitztes Aluminiumnitrid in einem Verbrennungsrohre bei Rotglut langsam ein, bei einem derartigen Versuche wurden 3¾ % des angewandten Nitrids in Sulfid übergeführt. Später wurde das Aluminiumnitrid ohne Stickstoffatmosphäre nur im Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt. Beim Durchleiten von Schwefelkohlenstoffdampf durch glühende Röhren tritt eine Zersetzung ein, jedoch bildet sich kein völliges Gleichgewicht heraus, da sich die Reaktion $CS_2 \rightleftarrows C + S_2$ bei höheren Temperaturen zugunsten der Bildung des Schwefelkohlenstoffs verschiebt. [4]) Bei diesem Versuche, bei welchem sich das Nitrid zehn Tage in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre befand, beobachtete ich nach einiger Zeit kleine irisierende Kristalle, die sich aus der Masse mit Tetrachlorkohlenstoff ausziehen ließen, aber infolge irgend einer Zersetzung nicht mehr so schön kristallisierten.

Es lag vermutlich Schwefelstickstoff N_4S_4 vor. Aluminiumnitrid und Schwefelkohlenstoff reagieren demnach gemäß folgender Gleichung:

$$4\,Al\,N + 5\,CS_2 = 2\,N_2 + 2\,S_2 + 2\,Al_2S_3 + 5\,C,$$
$$\text{bezw. } = N_4S_4 + 2\,Al_2S_3 + 5\,C.$$

[1]) Le Four électrique S. 323 (1897).

[2]) Ich bediente mich dabei nach den Vorschlägen von A. Stock und F. Gomolka, B. **42**, 4515 (1909) eines Jenenser Glasrohres, das in einem eisernen verschraubten Schutzrohre in Sand eingepackt war. Beim Steigern der Temperatur über 600° gingen die Röhren durch Aufblasen des weich gewordenen Glases verloren.

[3]) Ann. de Chim. et de Phys. [3] **38**, 322, (1853).

[4]) Abegg, Hdbch. d. anorg. Ch. **III 2**, 215 (1909).

Wie sich nach der zehntägigen Behandlung mit Schwefelkohlenstoff herausstellte, waren 23 % Sulfid aus dem angewandten Nitrid entstanden, außerdem war Kohle abgeschieden worden.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß man bei völligem Ausschluß der Feuchtigkeit das Aluminium des Nitrids durch die Einwirkung von Schwefel oder Schwefelkohlenstoff in Sulfid überführen kann, wobei der Stickstoff frei entweicht oder vielleicht zum Teil in Schwefelstickstoff übergeht.

11. Aluminiumnitrid und Phosphor.

Zur Untersuchung, ob Aluminiumnitrid und Phosphor nach der Gleichung $AlN + P = AlP$[1]) $+ N$ reagieren würden, erhitzte ich zuerst Aluminiumnitrid im Wasserstoffstrome und destillierte Phosphor bei Rotglut darüber. Eine sichtbare Veränderung war nicht eingetreten, doch ergab nach mehrmaliger Behandlung mit Phosphor die Analyse, daß von dem angewandten Nitrid 18,95 % in Phosphid übergegangen waren.

Eine längere Einwirkung des Phosphors auf das Nitrid bei höherer Temperatur führte ich durch Anwendung eines Druckrohres herbei. In der Tat gelang es mir hierdurch, die Umsetzung noch zu verbessern, da ich 24,09 % Phosphid erhielt. Immerhin ist die Reaktion von einer quantitativen Umsetzung noch ziemlich weit entfernt.

12. Verhalten des Aluminiumnitrids gegen Sauerstoff.

Das Verhalten von Aluminiumnitrid gegen Luft sowie reinen Sauerstoff ist bereits von Fr. Fichter[2]) studiert worden. Ich wiederholte diese Versuche zunächst mit Luft, um festzustellen, bei welcher Temperatur die Oxydation beginne, und fand, daß bei 600° der Luftsauerstoff noch ohne Wirkung ist, erst bei 760° begann das Nitrid unter der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffs wesentlich heller zu werden. Bei 840° war das Nitrid völlig weiß und scheinbar völlig in Oxyd übergeführt worden, es enthielt jedoch noch immer 16 % Stickstoff oder 47 % des angewandten Nitrids unverändert. Die entstehende Tonerde bildet eben eine schützende Hülle um das Nitrid und erschwert so den Angriff des Sauerstoffs ungemein. Aus diesem Grunde fand ich auch, daß bei Anwendung reinen Sauerstoffs die Verbrennung gesinterten hochnitridierten Nitrids kaum leichter verläuft als wie mit Luftsauerstoff, die Oxydation setzt auch erst bei 830° ein

[1]) Ob gerade ein Phosphid dieser Formel entsteht, läßt sich nicht voraussagen. vergl. Gmelin-Kraut-Friedheim II, II 637 (1909).

[2]) l. c. pag. 326.

und schreitet nur sehr langsam fort, sofern man sich auf diese Temperatur beschränkt, der Stickstoff entweicht gasförmig, so daß sich der Prozeß nach folgender Gleichung vollzieht:

$$4\,AlN + 3\,O_2 = 2\,Al_2O_3 + 2\,N_2$$

Als ich beispielsweise einen Versuch nach vierstündigem Erhitzen in reinem Sauerstoff auf 830—840° abbrach, war das Produkt wohl völlig weiß, dennoch enthielt es noch 8 % Stickstoff = 23,5 % des angewandten Nitrids.

Durch Steigerung der Temperatur und eventuell abermaliges Pulverisieren der Substanz kann man sicher, wie ja auch Fr. Fichter beobachtete, den Stickstoff quantitativ austreiben.

13. Verhalten des Aluminiumnitrids gegen Kohlendioxyd.

Der Prozeß $CO + O \rightleftarrows CO_2$ ist bei hoher Temperatur und der Gegenwart von Reduktionsmitteln rückläufig, so daß Kohlendioxyd ein oxydierend wirkendes Gas ist. Bei 1040° beobachtete ich noch keine Veränderung des Aluminiumnitrids, erst von 1120° an wurden Oxydationsprodukte erhalten. Durch anderthalbstündiges Erhitzen auf 1140° erreichte ich eine Oxydation von 54,14 %, bei einem Kontrollversuch durch Erhitzen auf 1300° war in der gleichen Zeit der Stickstoff bis auf 3,92 % entwichen entsprechend einem Rückhalt von 11 % Nitrid. Die Reaktionsgleichung ist:

$$2\,AlN + 3\,CO_2 = Al_2O_3 + 3\,CO + N_2$$

Die Bildung von Cyan, wie sie Briegleb und Geuther[1]) bei Magnesiumnitrid auch mit Kohlendioxyd erhalten haben, konnte ich hier nicht beobachten.

14. Verhalten des Aluminiumnitrids gegen Oxydationsmittel.

Von allen Oxydationsmitteln erwies sich Kaliumbichromat als das wirksamste gegenüber Aluminiumnitrid. Die beiden Stoffe im Verhältnis der Molargewichte innigst gemischt und erhitzt, geben rote Dämpfe von Stickoxyden und der Rückstand gibt mit Ferrosulfat die Salpetersäurereaktion, enthält jedoch keinen Nitridstickstoff mehr. Man kann die Reaktion durch die Gleichung wiedergeben

$$2\,AlN + K_2Cr_2O_7 = 2\,KAlO_2 + Cr_2O_3 + N_2$$

In Wirklichkeit verwandte ich doppelt so viel Kaliumbichromat als dieser Gleichung entspricht und erhielt dann an Stelle von freiem Stickstoff auch noch Stickstoffsauerstoffverbindungen.

Auf Grund dieser quantitativen Abspaltung des Stickstoffs versuchte ich nach der Dumas'schen Methode die Stickstoff-

[1]) Ann. **123**, 235 (1862).

bestimmung unter Anwendung von Bleichromat als Oxydationsmittel durchzuführen und ermittelte beispielsweise in einem Präparat anstatt 29,6 % Stickstoff 28,92 %. Es ließe sich also hierauf eine analytische Methode gründen.

Von andern Oxydationsmitteln fand ich das Kupferoxyd, welches nach U f e r[1]) Chromnitrid oxydieren soll, für Aluminiumnitrid zu schwach, auch Baryumsuperoxyd und Cerdioxyd fand ich wirkungslos.

Unter Feuererscheinung reagiert dagegen Natriumsuperoxyd mit Aluminiumnitrid, am besten im Verhältnis von 1 Teil Nitrid auf 2 Teile Superoxyd nach kurzem Erhitzen. Doch auch hier pflanzt sich die Verbrennung nicht sofort durch die ganze Mischung fort, sondern es bildet sich eine graue körnige Masse von unzersetztem Nitrid, Peroxyd und Tonerde, welche bei weiterem Erhitzen nur noch lebhaft verglimmt. Trotz Anwendung der verschiedensten Mischungsverhältnisse, überschüssigen Peroxyds, ja trotz Zusatzes von Aluminiumbronze zwecks Steigerung der Reaktionstemperatur gelang es nicht, nitridfreie Rückstände zu erhalten.

Der wässerige Auszug des Reaktionsproduktes gibt starke Salpetersäurereaktion, obschon das Peroxyd selbst von Nitraten frei war.

Ebenfalls unter Feuererscheinung reagiert Bleioxyd mit Aluminiumnitrid. Beim Erhitzen eines Gemenges beider reduziert Aluminiumnitrid das Bleioxyd zu metallischem Blei, kenntlich an den glänzenden Metallkugeln in der Masse, der Rückstand ist noch stickstoffhaltig.

Bleisuperoxyd und Aluminiumnitrid reagieren dagegen nur unter schwachem Verglimmen und neben Bleikörnern bleibt eine gelbgrüne, stickstoffhaltige Masse zurück.

Das verschiedene Verhalten der beiden Oxyde wird dadurch verständlich, daß Bleioxyd eine Base ist und darum Aluminiumnitrid energischer angreift als das Superoxyd, welches mehr den Charakter eines Säureanhydrides besitzt; es kommt also nicht auf den Sauerstoffgehalt allein an.

Dies geht auch daraus hervor, daß Oxydationsmittel wie Salpeter und Kaliumpermanganat trotz ihres verfügbaren Sauerstoffes mit Aluminiumnitrid nicht reagieren, während doch mit Aluminiumbronze heftige Explosion eintritt; Kaliumchlorat reagiert bei hoher Temperatur auch nur in geringem Maße, wobei sich Aluminiumchlorid verflüchtigt.

A. R o s s e l und L. F r a n k[2]) beobachteten die heftige

[1]) Ann. **112**, 281 (1859).

[2]) B. **27**, 52 (1894), vergl. auch ähnl. Beobachtungen von Ch. u. A. T i s s i e r C. R. 43, 1187 (1856), M a t i g n o n , Moniteur scient. [4] **14**, I 353.

Reaktion zwischen Sulfaten und Aluminiumpulver, welche sie auf die Bildung von Aluminiumoxyd zurückführten unter Freiwerden von Schwefel etwa nach folgendem Schema:

$$Ba\,SO_4 + Al = S + Ba\,(Al\,O_2)_2.$$

Bei der Wiederholung dieser Versuche fand ich bei Anwendung von wasserfreiem Gips und Aluminiumbronze neben dem Kalziumaluminat auch ein Sulfid, das leicht an der Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei Auftropfen von Wasser erkannt wurde.

Der Vorgang spielt sich deshalb vielleicht in folgender Weise ab:

$$3\,Ca\,SO_4 + 8\,Al = 3\,Ca\,S + 4\,Al_2\,O_3$$

Beim Glühen von Sulfaten mit Aluminiumnitrid beobachtete ich dagegen keine Einwirkung. Saure Sulfate, die mit Aluminiumpulver ebenfalls unter Explosion reagieren, wirken auf das Nitrid lediglich infolge ihres Säurecharakters. Beim Zusammenschmelzen von Aluminiumnitrid mit saurem Kaliumsulfat verflüchtigt sich Ammonsulfat, während das Aluminium als Sulfat gelöst wird.

Ich muß hier kurz berichten, aus welchem Grunde ich eine so ausführliche Untersuchung über das Verhalten des Aluminiumnitrids zu den verschiedenen Oxydationsmitteln anstellte.

Auf Veranlassung von Fichter[1]) hatte Professor Dr. E. J. Constam, der Vorstand der Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe in Zürich, versucht, das Aluminiumnitrid in der kalorimetrischen Bombe zu verbrennen, um auf diesem Wege seine Bildungswärme zu ermitteln. Allein alle diese Versuche scheiterten daran, daß das Aluminiumnitrid nicht quantitativ verbrennen wollte, trotz des Zusatzes von Benzoesäure oder Kohle — immer enthielt der Rückstand noch unzersetztes Aluminiumnitrid.

In der Hoffnung, eine glatte und rasch verlaufende Reaktion des Aluminiumnitrids zu finden, habe ich nun die Wirkung aller möglichen Oxydationsmittel geprüft, doch wird sich keine der geschilderten Reaktionen thermo-chemisch verwenden lassen.

Ich habe darum auch den Versuch angestellt, in der kalorimetrischen Bombe direkt Aluminiumnitrid aus Aluminiumpulver und Stickstoff darzustellen. Indes mußte ich mich bald überzeugen, daß auch in Stickstoff unter Druck und bei längerem Anwärmen des Aluminiumpulvers durch einen elektrisch erhitzten Draht die Nitridbildung kaum bemerkbar ist, so daß eine derartige direkte Messung der Bildungswärme ganzlich aussichtslos erscheint.

[1]) loc. cit. S. 326.

Es sei der Vollständigkeit halber bemerkt, daß ich auch versuchte, die träge Verbrennung des Aluminiumnitrids im Sauerstoff in der kalorimetrischen Bombe durch Zumischung von Aluminiumpulver lebhafter und vollständiger zu gestalten. Aber dieses Hilfsmittel erwies sich als ebenso ohnmächtig wie die von Constam angewandten organischen Beimengungen.

15. Überführung des Nitridstickstoffs in Cyanid.

Die interessantesten Reaktionen des Aluminiumnitrids sind diejenigen, bei denen der Stickstoff nicht elementar entweicht, sondern in Form einer Stickstoffverbindung erhalten wird. Deshalb ist die Gewinnung von Cyanverbindungen aus den Nitriden von größter wissenschaftlicher und technischer Bedeutung. Die Überführung von Magnesiumnitrid[1]) und von Bornitrid[2]) in Cyanide sind schon seit Jahren Gegenstand von Patenten. Neuerdings hat sich die Badische Anilin- und Sodafabrik auch entsprechende Reaktionen mit Titanstickstoff[3]) und mit den Nitriden des Siliziums und Aluminiums[4]) schützen lassen.

Meine Arbeiten stützen sich auf unveröffentlichte, im hiesigen Laboratorium durchgeführte Versuche von Dr. E. Alber.

Er erhitzte 8,5 g Aluminiumnitrid (2,3 g Stickstoff enthaltend) mit 20 g Kaliumkarbonat, 10 g Soda und 3 g Ruß fünfviertel Stunden lang auf Hellrotglut im langsamen Wasserstoffstrome, beobachtete dabei das Auftreten von indigblauen Dämpfen und fand am Schluß des Versuches 28,1 % des vorhandenen Stickstoffs in Form von Alkalicyanid. Der unlösliche Rückstand enthielt noch 56,7 % des ursprünglich vorhandenen Nitridstickstoffs und außerdem war Ammoniak infolge von Feuchtigkeitsspuren gebildet worden und entwichen.

In etwa 30 Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen studierte ich eingehend diese wichtige Reaktion und kam schließlich zu der Überzeugung, daß auch in diesem Fall infolge der Trägheit des Verlaufs eine quantitative Umsetzung nur schwer zu erreichen ist.

Meine Ergebnisse sind folgende:

Aus Aluminiumnitrid und Karbonaten läßt sich ohne Hinzufügen von Kohlenstoff Cyanalkali in geringer Menge erhalten, wenn man überschüssiges Nitrid mit einem trockenen Karbonat der Alkalimetalle, innigst gemengt in einem

[1]) Otto Schmidt, D. R. P. 176 080 (1905) siehe C. 1906 II 1670.
[2]) J. R. Motse, D. R. P. 91708 (1895) siehe C. 1897 II 156.
[3]) D. R. P. 200 986.
[4]) D. R. P. 235 662 (v. 1909), siehe C. 1908 II 838.

Porzellantiegel erhitzt. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man diese Reaktion durch folgende Hypothese erklärt:

Zunächst reagiert Aluminiumnitrid mit dem Karbonat wie mit Kohlendioxyd unter Bildung von Alkalialuminat, Kohlenoxyd und Stickstoff.

$$2\,AlN + 3\,Na_2CO_3 = 2\,Na_3AlO_3 + 3\,CO + N_2$$

Nun ist Kohlenoxyd wider Erwarten auf Aluminiumnitrid ohne Einfluß, wie in einem späteren Kapitel gezeigt wird; man hätte vermuten können, daß Aluminiumnitrid so gut wie Magnesiumnitrid mit Kohlenoxyd unter Bildung von Cyangas reagiere. (Vergl. Briegleb und Geuther.)[1]) Was aber mit Aluminiumnitrid allein, es müßte doch nach der Gleichung:

$$2\,AlN + 3\,CO \quad Al_2O_3 + C_2N_2 + C$$

verlaufen, nicht gelingt, das kann sehr wohl mit Aluminiumnitrid in Gegenwart einer cyanbindenden alkalischen Schmelze sich durchführen lassen; wir hätten demgemäß eine sekundäre Reaktion zwischen Kohlenoxyd, Aluminiumnitrid und Alkalialuminat etwa im Sinne der Gleichung:

$$2\,AlN + 3\,CO + 2\,Na_3AlO_3 \quad NaCN + NaCNO + 4\,NaAlO_2 + C$$

Diese Hypothese ist auch vorzüglich geeignet, um die unten zu schildernde spezifische Wirkung einer Kohlenoxydatmosphäre zu erklären.

Es muß hier auch daran erinnert werden, daß Bornitrid nach den Beobachtungen von F. Wöhler beim Erhitzen mit Kaliumkarbonat KBO_2 neben KCNO bildet nach

$$BN + K_2CO_3 = KBO_2 + KCNO$$

und bei Überschuß von Bornitrid Kaliumcyanid liefert (vergl. Gmelin-Kraut-Friedheim I, III 439 [1911]).

Bei der Überführung des Nitridstickstoffs in Alkalicyanide unter Zusatz von Kohlenstoff ist folgendes zu beobachten.

Zum Zweck der Vermeidung unerwünschter Verluste müssen die Apparatur, die anzuwendenden Alkalikarbonate, sowie die Kohle völlig wasserfrei sein, da sich sonst Ammoniak bilden und verflüchtigen könnte. Es ist ferner für einen reichlichen Überschuß an Alkalikarbonat zu sorgen, am besten im Verhältnis von 1 Teil Nitrid zu 10 Teilen der Karbonatmischung. Karbonatärmere Mischungen geben keine Schmelze, sondern nur zähe, teigige Massen und dadurch wesentlich schlechtere Ausbeuten. Die Frage, in welcher Atmosphäre man am geeignetsten arbeite, läßt sich dahin beantworten, daß Wasserstoff zu vermeiden ist, denn beim Überleiten von Wasserstoff über die Mischung von Aluminiumnitrid, Kalium-Natriumkarbonat und Kohle entweicht Blausäure (oder Cyangas?), welche in einer Vorlage mit Alkali-

[1]) Ann. **123**, 236 (1862).

hydroxyd aufgefangen werden kann. Als bei einem derartigen Versuch unter Verwendung eines Nitrides mit 31,71 % Stickstoff in der Schmelze 6,51 % des Gesamtstickstoffs als Cyanid vorhanden waren, fanden sich gleichzeitig in der vorgelegten Natronlauge 1,30 % des Stickstoffs als Cyanid.

Alle oxydierend wirkenden Gase sind natürlich auszuschließen, und Stickstoff wollte ich nicht anwenden, um nicht durch die Möglichkeit einer Teilnahme des freien Stickstoffs an der Reaktion das Ergebnis der Versuche zu trüben.

So kam als indifferentes Gas nur noch Kohlenoxyd in Betracht, denn es verhält sich selbst bei den höchsten Temperaturen dem Aluminiumnitrid gegenüber passiv. Nach der oben aufgestellten Hypothese würde allerdings das Kohlenoxyd sich an der Reaktion beteiligen, infolge der Gegenwart der alkalischen Schmelze. Ich arbeitete in der Folge stets in einer Kohlenoxydatmosphäre. Bei Verarbeitung eines Nitrides mit 31,71 % Stickstoff unter Anwendung des dreifachen Überschusses von Sodapottaschegemisch 1 : 1 erreichte ich nur die Bildung von 8,11 % Cyanidstickstoff. Bei Anwendung des zehnfachen Überschusses der Karbonatmischung ergab mir das gleiche Aluminiumnitrid in $1^1/_2$ Stunden eine Umwandlung von 21,25 %, dann von 30,17 % und 30,40 %, schließlich bei Anwendung des fünfzigfachen Überschusses des Karbonatgemisches eine Umwandlung von 36,90 % des vorhandenen Stickstoffs in Cyanid.

Ohne Kohlenoxyd gab Aluminiumnitrid mit dem achtfachen Überschuß an Alkalikarbonaten in einem einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsrohre, dessen anderes Ende mit einer feinen Glaskapillare verschlossen war, bei $3^1/_2$ stündigem Erhitzen bis zum Erweichen des Glases nur eine Cyanidausbeute von 9,91 % des Gesamtstickstoffs. Das Kohlenoxyd besitzt demnach eine spezifische günstige Wirkung.

Gelegentlich eines Versuches im Wasserstoffstrom erhielt ich auch die oben erwähnten violetten Dämpfe, die richtiger als feiner schwebender Staub zu bezeichnen sind und die sich durch alle Reaktionen als „Kohlenoxydkali", als Hexaoxybenzolkalium erwiesen.

Eine allzu hohe Erhitzung des Reaktionsgemisches ist übrigens trotz der Beständigkeit der Alkalicyanide nicht empfehlenswert, am besten läßt sich die Überführung des Nitridstickstoffs in Cyanidstickstoff, eine genügende Menge des Karbonatgemisches vorausgesetzt, bei 750—800° durchführen.

Als Resultat geht aus meinen Versuchen hervor, daß man bei Einhaltung der geschilderten Bedingungen etwa ein Drittel des Stickstoffs des Aluminiumnitrids in Cyanid überführen kann, der Prozeß vollzieht sich hierbei nach folgender Gleichung:

$$2\,AlN + Na_2CO_3 + C = 2\,NaCN + Al_2O_3$$

16. Aluminiumnitrid und absoluter Alkohol.

Calciumnitrid reagiert nach H. Moissan[1]) mit Äthylalkohol unter Bildung von Ammoniak und Calciumäthylat, Magnesiumnitrid dagegen wird nach Brieglеb und Geuther sowohl als nach O. Emmerling[2]) beim Erhitzen mit Äthylalkohol nicht angegriffen. Es war nun von großem Interesse zu untersuchen, wie sich das Aluminiumnitrid gegen Äthylalkohol verhalte.

Das durch Erhitzen von Aluminiumnitrid mit Alkohol auf 230° im Einschmelzrohr erhaltene Produkt wurde zuerst zwecks titrimetrischer Bestimmung des abgespaltenen Stickstoffs aus alkalischer Lösung überdestilliert und titriert. Zur Erkennung der Natur der entstandenen Base wurde die titrierte Flüssigkeit abermals in alkalischer Lösung destilliert, das Destillat in Salzsäure aufgefangen und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde nur mit wenig Wasser aufgenommen und alkalisch gemacht, wobei der charakteristische Geruch organischer Amine auftrat. Nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure wurden einige Körnchen Natriumnitrit zugesetzt und dann gekocht bis keine Gasentwicklung mehr sichtbar war. Nun wurde wieder alkalisiert und abermals deutlich der fischartige Geruch beobachtet. Die vorhandene Base war demnach gegen salpetrige Säure vollkommen beständig, es war also ein tertiäres Amin entstanden.

Es kann sich in diesem Falle nur um die Bildung von Triäthylamin handeln und der ganze Vorgang entspricht der Gleichung:

$$Al\,N + 3\,C_2\,H_5\,OH = (C_2\,H_5)_3\,N + Al\,(OH)_3$$

Es sei aber auch bei dieser Umsetzung hervorgehoben, daß sie nur langsam und unvollkommen verläuft.

Es folgt nun die Beschreibung einiger Reaktionen, bei denen sich das Aluminiumnitrid passiv verhält.

17. Aluminiumnitrid und Wasserstoff sowie die Zerlegung von Ammoniak durch Aluminiumnitrid.

Die Erwartung, Aluminiumnitrid und Wasserstoff in Reaktion bringen zu können unter Bildung von Ammoniak, führte auch unter Anwendung der verschiedensten Versuchsbedingungen zu keinem Resultat. Bekanntlich gibt Calciumnitrid nach Moissan,[3]) nach Haber und van Oordt[4]) und nach K. Kaiser[5]) mit Wasserstoff in der Hitze Ammoniak, das Aluminiumnitrid zeigt diese Reaktion nicht.

[1]) C. R. **127**, 497 (1898) vergl. C. 1898 II 960.
[2]) B. **29**, 1635 (1896).
[3]) C. R. **127**, 497 (1898).
[4]) Z. f. anorg. Ch. **44**, 341 (1905).
[5]) D. R. P. 181 657 (1904); C. 1907 I, 1560.

Für die Beantwortung der zweiten Frage ist das Verhalten des Chromnitrids von Interesse. Baur[1]) berichtet hierüber: „Chromnitrid hat, ebenso wie Molybdän- und Wolframnitrid die auffallende Eigenschaft, Ammoniakgas, welches bei dunkler Rotglut über sie hinstreicht, in die Elemente zu zerlegen. Wenn diese Reaktion eine wahrhaft katalytische war, so mußte durch sie bei geeigneter Temperatur auch die umgekehrte Reaktion beschleunigt werden, doch ließen sich keine Anzeichen davon entdecken."

Ich stellte nun folgende Versuche an: Über ein Aluminiumnitridpräparat mit 32,79 % Stickstoff ließ ich absolut trockenes Ammoniakgas bei dunkler Rotglut in einem Nickelrohre streichen und beobachtete, daß ein Zerfall des Gases in Stickstoff und Wasserstoff sich von **530°** an nachweisen läßt. Die Temperatur wurde thermoelektrisch gemessen.

Um nun die umgekehrte Reaktion der Bildung von Ammoniak aus den Elementen mit Hilfe von Aluminiumnitrid als Katalysator zu studieren, ließ ich Stickstoff und Wasserstoff im Volumverhältnis 1:3 bei 600° über Aluminiumnitrid gehen. Infolge schärfster Trocknung der Gase war eine Ammoniakbildung durch Spuren von Feuchtigkeit ausgeschlossen und ich konnte in der Tat in der vorgelegten Säure keine Spur von Ammoniak auffangen.

Zur Beurteilung des Ammoniakzerfalls machte ich noch einen blinden Versuch im Nickelrohre, indem ich lediglich das leere Porzellanschiffchen im Ammoniakstrom erhitzte. Ich konnte hierbei auch wieder feststellen, daß mit dem Eintritt dunkler Rotglut, bei **530°** der Zerfall des Gases in Stickstoff und Wasserstoff beginnt, also genau bei der gleichen Temperatur wie in Anwesenheit von Aluminiumnitrid; nicht dem Nitrid, sondern dem Nickelrohre ist also die katalytische Wirkung zuzuschreiben.[2])

Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit von Chromnitrid und Aluminiumnitrid ist wohl in dem Sinne der Anschauungen von J. Shukow[3]) zu deuten.

18. Verhalten von Aluminiumnitrid gegen Schwefelwasserstoff.

Magnesiumnitrid gibt bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff Magnesiumsulfid und Ammoniumsulfid. Man konnte auch beim Aluminiumnitrid eine derartige Reaktion erwarten, da doch alle Säuren das Nitrid verhältnismäßig leicht angreifen.

[1]) B. **34**, 2385.

[2]) Haber und van Oordt, Z. f. anorg. Ch. **44**, 341 ff. (1905), (C. 1905 I 1300).

[3]) C. 1910 I 1220, 1221.

Ein Aluminiumnitridpräparat mit 29,91 % Stickstoff nahm bei siebenstündigem Erhitzen auf 800° im Schwefelwasserstoffstrom nur 0,86 % Schwefel auf, während der Stickstoffgehalt unbedeutend zurückging. Wenn man berücksichtigt, daß durch die Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf das Nitrid auch nur ein ganz allmählicher Angriff erfolgt, so erscheint die Wirkungslosigkeit des Schwefelwasserstoffs verständlich.

19. Aluminiumnitrid und Schwefeldioxyd.

Ein Aluminiumnitridpräparat mit 29,91 % Stickstoff wurde im Schwefeldioxydstrom in einem Verbrennungsofen drei Stunden auf helle Rotglut bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Im vorgelegten Azotometer wurden einige ccm Stickstoff aufgefangen, im Rohre selbst entstand ein weißer Beschlag, der nach Beendigung des Versuches an der Luft in Tröpfchen überging, die als Schwefelsäure erkannt wurden. In dem Nitrid wurde nach Beendigung des Versuchs ein Gehalt an Schwefelsäureanhydrid von 0,95 % gefunden. Der unbedeutende Angriff des Schwefeldioxyds vollzieht sich wohl nach folgender Gleichung:

$$3\,SO_2 + 4\,Al\,N = 2\,Al_2O_3 + 2\,N_2 + 3\,S$$

Die Bildung der Schwefelsäure, welche sich mit der Tonerde zu schwerzersetzbarem, basischem Aluminiumsulfat vereinigt hat, wäre einer Nebenreaktion infolge der Gegenwart einer kleinen Menge Luft zuzuschreiben.

20. Aluminiumnitrid und Phosphortrichlorid.

Auf Grund der energischen Wirkung des Schwefelchlorürs auf Aluminiumnitrid und auf Grund der heftigen Reaktion zwischen Magnesiumnitrid und Phosphortrichlorid, ließ ich dieses bei heller Rotglut auf Aluminiumnitrid mit 31,71 % Stickstoff einwirken. Außer einem unbedeutenden, weißen Beschlag im Rohre war aber nichts zu beobachten. Nach Beendigung des Versuchs war an dem Aluminiumnitrid ein Gewichtsverlust von 0,58 % und ein Rückgang im Stickstoffgehalt auf 31,08 % festzustellen.

Phosphortrichlorid ist also ohne Wirkung auf Aluminiumnitrid, was vielleicht mit der geringen Neigung zur Bildung eines Aluminiumphosphids zusammenhängt.

21. Verhalten von Aluminiumnitrid gegen Silizium und Bor.

Bei der Ausführung dieser Versuche leitete mich der Gedanke, daß bei der Einwirkung von amorphem Silizium bezw. amorphem Bor auf Aluminiumnitrid Aluminiumsilicid unter Freiwerden von Stickstoff entstehen könnte, oder daß der Stickstoff an das Silizium wandere unter Freiwerden von Aluminium.

Mit Silizium und Bor führte ich beide Versuche in derselben Art aus, indem ich nämlich die amorphen Elemente innigst mit Aluminiumnitrid verrieben im Wasserstoffstrom bis auf 1000° in einem Nickelschiffchen erhitzte, ich beobachtete jedoch selbst bei längerer Versuchsdauer keinerlei Einwirkung.

22. Aluminiumnitrid und Kohlenoxyd.

Nach Briegleb und Geuther[1]) reagiert Magnesiumnitrid mit Kohlenoxyd unter Bildung von Cyan nach folgender Gleichung:

$$Mg_3 N_2 + 3 CO = 3 Mg O + C_2 N_2 + C$$

Hiervon ausgehend, untersuchte ich, ob Aluminiumnitrid mit Kohlenoxyd auch Cyan bilden könne und ob ihm dementsprechend bei der Überführung des Nitridstickstoffs in Cyanide, wie bereits geschildert wurde, ein günstiger Einfluß auf den Verlauf jener Reaktion zukäme. Um die der obigen Gleichung analoge Reaktion durchzuführen:

$$Al_2 N_2 + 3 CO = Al_2 O_3 + C_2 N_2 + C,$$

erhitze ich ein Aluminiumnitridpräparat mit 32,79 % Stickstoff in einem Strome trockenen Kohlenoxyds anderthalb Stunden auf 1100°. Bei keinem der verschiedenen Versuche konnte ich in der vorgelegten Natronlauge eine Reaktion, die auf die Bildung von Cyan hätte schließen lassen, feststellen. Der Stickstoffgehalt des angewandten Präparates war wohl infolge von Oxydation, veranlaßt durch geringe Mengen Luft von 32,79 auf 31,82 %, zurückgegangen.

Das Kohlenoxyd ist also bei dieser Versuchsanordnung ohne Wirkung auf Aluminiumnitrid. Ob es bei Gegenwart von Alkalikarbonat (ohne Kohle) Cyanid geben würde, schien mir schwer zu entscheiden, weil Aluminiumnitrid beim Erhitzen mit Alkalikarbonat ohne Zusatz von Kohlenstoff und ohne Kohlenoxydatmosphäre schon kleine Mengen von Cyanid bildet.

23. Aluminiumnitrid und Kohlenstoff in einer Wasserstoffatmosphäre.

Da nach den Serpekschen Patenten Aluminiumnitrid aus Tonerde und Kohle in einer stickstoffhaltigen, reduzierend wirkenden Atmosphäre bei hoher Temperatur erhalten wird, ist es nicht wahrscheinlich, daß umgekehrt aus fertigem Aluminiumnitrid und Kohlenstoff in einer Wasserstoffatmosphäre Aluminiumkarbid zurückgebildet werde. Ich erhitzte ein inniges Gemenge von Aluminiumnitrid (mit 31,70 % Stickstoff) und Ruß in einem Nickelschiffchen im Nickelrohr mittelst eines elektrischen Röhren-

[1]) Ann. **123**, 236 (1862).

ofens auf Temperaturen bis 1220° im Wasserstoffstrome. Ich beobachtete hierbei nur ein ganz allmähliches Hellerwerden der Mischung, das zurückbleibende Produkt hatte aber noch annähernd den gleichen Stickstoffgehalt und beim Behandeln mit Wasser ließ sich keinerlei Gasentwicklung, die mit Aluminiumkarbid sofort eintreten müßte, wahrnehmen. Eine Rückbildung von Aluminiumkarbid aus dem Nitrid und Kohlenstoff ist also selbst bei Temperaturen über 1200° nicht eingetreten.

24. Verhalten von Aluminiumkarbid gegen Stickstoff bei hoher Temperatur.

Bei der Besprechung der Serpekschen Patente wurde bereits darauf hingewiesen, daß die früher geltende Anschauung, Aluminiumkarbid sei das stickstoffbindende Agens, auf einem Irrtum beruhe.

Moissan[1]) hatte bereits an seinem im elektrischen Ofen dargestellten Karbid gezeigt, daß es nicht mit Stickstoff reagiere. Zu meinen Versuchen reinigte ich technisches, von Herrn Dr. O. Serpek im großen hergestelltes Aluminiumkarbid erst durch Absieben, sodann mit eiskalter Salzsäure nach Moissans[2]) Angaben, ich erhielt so ein Präparat, das neben 69,15 % Aluminiumkarbid 0,8 % Stickstoff oder also 2,5 % Aluminiumnitrid enthielt und frei war von Aluminiummetall. Dieses Karbid setzte ich in einem Nickelschiffchen während zweieinhalb Stunden bei Temperaturen zwischen 1100° und 1200° einem ruhigen Stickstoffstrome aus, dabei erhöhte sich der Stickstoffgehalt nur auf 0,93 und 1,01 %, was innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung liegt.

Ich kann also auf Grund meiner Versuche bestätigen, daß Aluminiumkarbid bei mittleren Temperaturen nicht mit Stickstoff reagiert. Bei den hohen Temperaturen, welche bei der elektrischen Erhitzung in der Technik in Betracht kommen, kann an einer Mischung von Aluminiumkarbid und Aluminiumoxyd die Reaktion $Al_2O_3 + Al_4C_3 = 6\,Al + 3\,CO$ eintreten[3]) und durch das entstehende Aluminium die Stickstoffbindung veranlaßt werden.

25. Eigenschaften des technischen Aluminiumnitrids.

Wegen des so verschiedenen Aussehens der auf verschiedene Weise hergestellten Aluminiumnitridpräparate (schwammiges bei

[1]) A. ch. [7] **9**, 302—37.
[2]) Moissan, Le Four électrique S. 322 (1897).
[3]) J. N. Pring. Journ. chem. Soc. London **87**, 1530 (1905). C. 1905 II 1715.

niedriger Temperatur dargestelltes Röhrennitrid, gesintertes bei etwa 1200° dargestelltes Röhrennitrid, kristallisiertes mit elektrischer Erhitzung dargestelltes technisches Nitrid) untersuchte ich, ob zwischen gesintertem Röhrennitrid und kristallisiertem technischen Nitrid irgend ein chemischer Unterschied bestehe.

Feinst gepulvertes kristallisiertes Nitrid wurde beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure völlig zersetzt, genau wie gesintertes Röhrennitrid. Beim längeren Kochen mit Ferrichloridlösung wird das kristallisierte Nitrid ebenfalls unter Abscheidung von gelbem Eisenoxydgel langsam angegriffen, nach 18 Stunden waren 18,31 % Stickstoff in Form von Ammoniumchlorid in Lösung, während der Gesamtgehalt des Präparates 31,28 % Stickstoff betrug.

Kristallisiertes, fein gepulvertes Nitrid wurde ferner im Verbrennungsofen mit dem Dampfe von Schwefelchlorür behandelt und zerfiel dabei ebenso glatt wie gesintertes Röhrennitrid in Stickstoff und Aluminiumchlorid. Der unangegriffene Rückstand erfuhr dabei eine Anreicherung von 31,30 auf 32,88 % Stickstoff, in dem offenbar nicht nur die verunreinigenden fremden Verbindungen des Eisens und Siliziums verflüchtigt, sondern auch das vorhandene Aluminiumoxyd durch das Schwefelchlorür in Aluminiumchlorid umgewandelt worden war. — Ein Parallelversuch zwischen gesintertem Röhrennitrid und kristallisiertem technischen Nitrid, wobei genau gleiche Mengen beider Präparate mit der gleichen Menge mäßig verdünnter Salzsäure gleichlang erhitzt wurden, ergab eine genau gleichweit gehende Zersetzung:

kristallisiertes technisches Nitrid:
30,20 % statt 31,28 % N; Diff. 1,08 %,
gesintertes Röhrennitrid:
31,70 % statt 32,79 % N; Diff. 1,09 %

Kristallisiertes technisches Nitrid und gesintertes Röhrennitrid verhalten sich also bei allen Versuchen vollkommen gleich: ein chemischer Unterschied besteht n i c h t.

26. Darstellung von Berylliumnitrid aus Beryllium und Stickstoff bezw. Ammoniak.

Das bei der elektrolytischen Darstellung erhaltene, aus blättrigen kleinen Kriställchen bestehende Berylliummetall wird in einem A l u n d u m schiffchen (von der N o r t o n Co., Worcester, Mass.) im Heraeusschen Röhrenofen im Stickstoffstrome erhitzt. Eine reichliche Stickstoffbindung ist am Anfang schwer zu erreichen, denn Berylliummetall ist sehr hart und läßt sich kaum pulvern. Ist es aber in einer ersten Operation oberflächlich mit Nitrid überzogen, so gelingt die Zerkleinerung viel besser und

man erzielt bei wiederholtem Pulvern und Nitridieren schließlich die auf Grund der Formel Be_3N_2 berechnete, beträchtliche Gewichtszunahme.

Noch leichter scheint die Umwandlung des Metalls ins Nitrid durch einen Ammoniakstrom bewirkt zu werden. Allerdings wäre denkbar, daß unter diesen Umständen ein Imid oder ein Amid entstände, die sich indes in der Gewichtszunahme und im Stickstoffgehalt wesentlich vom Nitrid unterscheiden:

Be_3N_2	enthält 50,70 %	Stickstoff;	Gewichtszunahme	102,6 %
BeNH	„ 58,14 %	„	„	166 %
$Be(NH_2)_2$	„ 68,14 %	„	„	352 %

Alle meine Beobachtungen sprechen aber dafür, daß mit Ammoniak dasselbe Produkt entsteht wie mit Stickstoff, d. h. also das normale Berylliumnitrid Be_3N_2.

27. Eigenschaften und Reaktionen des Berylliumnitrids.

Berylliumnitrid ist wie Aluminiumnitrid bei der verhältnismäßig niederen Darstellungstemperatur im Heraeusschen Röhrenofen nur im amorphen, gesinterten Zustand zu erhalten. Es ist zweifellos farblos, wenn es vollkommen rein ist. Da das von mir verwendete Berylliummetall aber stets noch etwas Kohlenstoff enthielt, der sich bei der Nitridierung in freiem Zustand ausschied (das deutet darauf, daß Berylliumkarbid mit Stickstoff Nitrid unter Abscheidung von Kohlenstoff liefert), so waren meine Präparate stets grau gefärbt.

Das bei höherer Temperatur dargestellte gesinterte Berylliumnitrid reagiert mit kochendem Wasser nicht leichter als wie Aluminiumnitrid, jedoch gelingt es in wiederholten Destillationen den Stickstoff quantitativ in Form von Ammoniak abzuspalten unter gleichzeitiger Bildung von Berylliumhydroxyd. Gegenüber verdünnten wäßrigen Säuren verhält sich Berylliumnitrid genau wie Aluminiumnitrid, indem es die betreffenden Beryllium- und Ammoniumsalze liefert:

$$Be_3N_2 + 8\,HX = 3\,BeX_2 + 2\,NH_4X.$$

Aber der Angriff erfolgt sehr viel leichter als beim Aluminiumnitrid; verdünnte Schwefelsäure wirkt bereits in der Kälte ein und nach kurzem Erwärmen ist die Reaktion beendet. Im Verhalten gegen Salzsäuregas besteht ein bedeutender Unterschied zwischen den beiden Nitriden. Läßt man unter sorgfältigstem Ausschluß der Feuchtigkeit Salzsäuregas auf Berylliumnitrid wirken, so bildet sich bereits bei 300° flüchtiges Berylliumchlorid. Bei stärkerem Erwärmen geht zunächst, wie sich leicht feststellen läßt, Ammoniumchlorid weg, ihm folgt bei Rotglut als

Sublimat eine zähe Masse, die sich allmählich vorwärts treiben läßt, es ist das Berylliumchlorid.

Infolge der leichten Zersetzbarkeit des Berylliumnitrids ist eine Anreicherung, wie sie sich beim Aluminiumnitrid durchführen ließ, nicht möglich. Aus 0,2324 g Berylliumnitrid, mit 29,80 % Stickstoff, hatten sich in kurzer Zeit 0,1089 g verflüchtigt, der Rest von 0,1216 g wurde mit 5 ccm Schwefelsäure 1,84 und 20 ccm Wasser einer Stickstoffbestimmung unterworfen, es fanden sich noch 6,56 % N darin.

III. Experimenteller Teil.

(Beschreibung der Versuche und analytische Belege.)

28. Darstellung von Aluminiumnitrid aus Aluminiumbronze und Stickstoff.

Als Ausgangsmaterial diente mir eine Aluminiumbronze, die nach dem Entfetten im Soxhletapparate folgende Zusammensetzung aufwies: Al = 92,12 %, Fe, 1,14 %, Si = 0,80 %; es ist leider nicht möglich, im Handel ein wesentlich reineres Aluminiumpulver zu erhalten.

Mit dieser Bronze wurde das Nickelrohr in der Zone der stärksten Ofenhitze bis auf einen engen Kanal vollgepackt, der darüber geleitete 99,4 bis 99,6%ige Stickstoff (von Höllriegelsgreuth) wurde einer Bombe entnommen und zur Entfernung des letzten Restes Sauerstoff durch zwei Waschflaschen mit Pyrogallolkali gesandt. Zur Trocknung des Stickstoffs folgte alsdann ein Chlorkalziumrohr, zwei Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, und endlich noch ein Röhrchen mit Watte zum Zurückhalten mitgerissener Schwefelsäuretröpfchen. An diese Trockenanlage war das Nickelrohr mit der Bronzebeschickung angeschlossen und es konnte in einem Heraeusschen Röhrenofen auf 1250° erhitzt werden. Die Beobachtung des Verlaufes des Nitridierungsprozesses erfolgte mit einem im Nickelrohr liegenden, durch ein Marquardtsches Rohr geschütztes Thermoelement, dessen freie Enden auf der gleichen Seite wie der abziehende Stickstoff mit einem Millivoltmeter in Verbindung standen. Der Verschluß gegen das Eindringen von Luft von der Rückseite her, wurde durch zwei gegeneinander geschaltete Waschflaschen bewirkt, von denen die äußere konzentrierte Schwefelsäure enthielt.

Nach völliger Verdrängung der Luft wurde langsam angeheizt, so daß nach ca. 25 Minuten eine Temperatur von 800° erreicht war. Bei 820° tritt plötzlich ein lebhaftes Aufleuchten ein, diese Erscheinung ist jedoch nicht das Zeichen für den Beginn der Stickstoffabsorption überhaupt, sondern für den Beginn der sehr lebhaften, unter Temperaturerhöhung verlaufenden Bindung der Hauptmenge des Stickstoffs.

Daß schon bei ca. 700° eine oberflächliche Bindung von Stickstoff stattfindet, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man durch Ausschalten des Heizstromes dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über 800° steigt, man bekommt dann Produkte, die nicht gesintert sind, lockere graue Massen mit ganz wechselndem Stickstoffgehalt, von 3 bis 15%. Aus solch mangelhaft nitridierten Produkten kann man dann nach Sofianopoulos [1]) Methode durch die Reinigung mit Quecksilber infolge Wegnahme des freien Aluminiums zu hochnitridierten Produkten kommen. Ich ließ jedoch, um hochprozentiges Nitrid zu erhalten, der Temperatur nach oben freien Lauf und bei ca. 820° erreicht man unter dem oben erwähnten Aufleuchten ein Optimum der Temperatur und geradezu ein Verbrennen des Aluminiums im Stickstoff. Der Stickstoff wird während dieser Verbrennung aufs stürmischste verschluckt und man muß ihn in kräftigstem Strom ins Rohr stürzen lassen, ohne das Watteröhrchen würde der sprudelnde Stickstoffstrom leicht konzentrierte Schwefelsäure mit ins Rohr reißen, die natürlich das Nitrid empfindlich schädigen würde.

Bei Versuchen mit starken Chargen beobachtete ich, daß trotz Ausschalten des Heizstromes vom Moment des Aufleuchtens an die Temperatur der Reaktionsmasse in wenigen Augenblicken von 820° auf 1375° anstieg; von außen beobachtet man dabei, wie das Nickelrohr allmählich im ganzen Gebiet der Bronze in heftigstes Erglühen gerät. Bei Anwendung starker Chargen kommt man infolge der hohen Reaktionstemperatur sogleich zu hochprozentigen weißen Nitridstücken, mit 32 % Stickstoff, natürlich finden sich daneben auch mangelhafte Partien.

Das Ende dieser, je nach der Stärke der Beschickung mehrere Minuten andauernden, stürmischen Reaktion wird durch den raschen Rückgang des Thermoelementes und den gleichmäßigen Gang des Stickstoffstromes vor und hinter dem Nickelrohre angezeigt. Den Stickstoffgehalt solcher ersten Nitride kann man, wenn es sich nicht gleich um ganz hochwertige Produkte handelt, im allgemeinen noch auf verschiedene Weise erhöhen. So kann man auch nach Umkehr des Millivoltmeters wieder mittels des

[1]) Vergl. S. 8.

Heizstromes auf 1100—1200° heizen und auf diese Weise durch Nachnitridierung noch Stickstoff in das erste Produkt hineinbekommen. Dieses Verfahren kostet jedoch bedeutend mehr Stickstoff infolge der geringen Aufnahmefähigkeit der gesinterten Reaktionsmassen, und man verfährt deshalb praktischer so, daß man nach beendigter Hauptreaktion den Heizstrom ganz ausschaltet, das Rohnitrid im Stickstoffstrome erkalten läßt, das gesinterte, meist freies Aluminium enthaltende Reaktionsprodukt aufs feinste pulverisiert und es abermals bei 1100—1200° nitridiert. Nun erfolgt eine Nachnitridierung sehr leicht, da in den meisten Fällen bei der ersten Nitridierung schon so viel Nitrid gebildet wurde, daß bei der Nachnitridierung kein Zusammenbacken mehr erfolgt; auf diese Weise konnte ich bei Nitrid Nr. 2 den 13 % betragenden Stickstoffgehalt der ersten Nitridierung auf 29,9 bei der Nachnitridierung erhöhen, also mehr wie verdoppeln.

Hat man bei der ersten Nitridierung bereits ein gutes Produkt erhalten, so kann man die wenigen Flitter freien Aluminiums auch mit gasförmiger Salzsäure oder mit Brom bei Rotglut wegnehmen und mit ihnen auch die Verunreinigungen, besonders das Eisen, wie dies bereits früher geschildert wurde.

Daffy Wolk hat bei seinen Veröffentlichungen[1]) sehr viel Gewicht darauf gelegt, daß die von Fichter[2]) angegebene Temperatur der lebhaften Reaktion zwischen Stickstoff und Aluminiumbronze zu niedrig sei, und daß unterhalb 700° keine merkliche Fixierung von Stickstoff stattfinde. Auf jeden Fall kommt es bei diesen Messungen sehr auf die Versuchsbedingungen an. Nach den Angaben in der Dissertation von D. Wolk[3]) hat er augenscheinlich viel kleinere Mengen von Aluminiumbronze auf einmal angewandt und das Metall in einem Porzellanschiffchen in ein Porzellanrohr gestellt; es geht aus dem Text nicht mit aller Klarheit hervor, ob das Thermoelement im Porzellanrohr selbst lag oder ob es im Zwischenraum zwischen dem Heizrohr des Ofens und dem Porzellanrohr sich befand. Außerdem arbeitete Wolk mit Ammoniak und nicht mit Stickstoff. Alle diese Umstände vermögen wohl Differenzen in der Temperaturangabe zu erklären.

Bei der Darstellung von Röhrennitrid im Ammoniakstrome zwischen 700 und 800° erhielt ich die lockeren, stickstoffarmen Präparate, wie sie Sofianopoulos beschrieb; ich konnte jedoch bei der wiederholten Behandlung unterhalb 800° nicht

[1]) C. R. **151**, 318 (1910).
[2]) Z. f. anorg. Ch. **54**, 324 (1907).
[3]) Diss. Nancy 1910. S. 34 ff.

zu stickstoffreichen Nitriden gelangen. Auf eine Reinigung derartiger Präparate im Salzsäurestrom verzichtete ich, es hatte für mich lediglich Interesse festzustellen, daß schon bei 700—800° Stickstoffbindung statt hat.

Das nach obiger Methode im Nickelrohr aus Aluminiumbronze und Stickstoff erhaltene gesinterte hochprozentige Nitrid ist weiß, jedoch wird es bereits durch einen geringen Gehalt an freiem Aluminium grau gefärbt.

Es wurden folgende Präparate dargestellt, analysiert und zu den verschiedenen Versuchen verwendet:

Aluminiumnitrid	Nr.	1	mit einem	Stickstoffgehalt	von	29,19 %
„	„	2	„	„	„	29,68 %
„	„	3	„	„	„	29,91 %
„	„	4	„	„	„	31,71 %
„	„	5	„	„	„	30,00 %
„	„	6	„	„	„	31,37 %
„	„	7	„	„	„	32,79 %

Für die Präparate 4, 6, 7 diente eine entfettete Bronze von folgender Zusammensetzung: Al = 93,07 %; Fe = 1,24 %; Si = 0,85 %.

Analyse: Angewendet entfettete Bronze 0,3360 g
gefunden $Si O_2$ 0,0061 g
berechnet Si = 0,85 %

Filtrat auf 100 ccm, davon 20 ccm für $R_2 O_3$, Rest für Eisentitration. Sesquioxyde in 20 ccm 0,1195 g, in 100 ccm 0,5975 g = 94,31 %. 80 ccm verbrauchten für die Titration des Eisens 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung, also 100 ccm : 0,65 × 0,1157 × 0,0056 = 1,24 % Eisen. Nach dessen Abzug ergibt sich ein Gehalt an Aluminium von 93,07 %.

Die Analyse des Nitrids erfolgte im Anfang durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden, später ausschließlich durch Behandlung mit verdünnten Säuren und Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahlschen Methode. Die Beleganalysen sind in die betreffenden Abschnitte eingereiht.

Vollkommen reines Aluminiumnitrid müßte der Formel Al N nach enthalten:

65,92 % Al
34,08 % N
100,00 %

Das beste Präparat Nr. 7 ist von diesem Wert noch um 1,29 % N entfernt. Wenn in der obigen Aluminiumbronzeanalyse der zu 100 % fehlende Rest gleich Sauerstoff gesetzt wird, so kommt man zu folgenden Zahlen:

93,07 %	Al	89,29 %	Al
1,24 %	Fe	7,13 %	Al_2O_3
0,85 %	Si	1,77 %	Fe_2O_3
4,84 %	O	1,81 %	SiO_2
100,00 %		100,00 %.	

Ein derartig oxydhaltiges Aluminium könnte aber im günstigsten Fall an die vorhandenen 89,29 Tle Al 46,16 Tle N_2 binden und somit ein Nitrid liefern von einem Gehalt von 31,58% N. Daraus geht hervor, daß der nicht bestimmbare Rest der Aluminiumbronze nicht nur Sauerstoff, sondern auch ein Rückhalt des sehr schwer zu entfernenden Fettes war, das die Bronzefabrikanten beim Pulverisieren zusetzen.

29. Aluminiumnitrid und kochendes Wasser, Analysenbelege.

Zur Ausführung dieses Versuches brachte ich 0,1758 g des Präparates Nr. 4 mit 31,71 % Stickstoff in den Kolben des von Dr. ing. Krieger[1]) angegebenen Stickstoffapparates, gab ca. 400 ccm Wasser dazu und destillierte im Dampfstrome ca. 300 ccm der Flüssigkeit in vorgelegte halbnormale Salzsäure ab. Zurücktitriert wurde mit halbnormaler Natronlauge.

Für Analyse angewandt 0,1758 g

Vorgelegt 20 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 17,05 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975

Angewandtes Nitrid Nr. 31,71 %; gefunden 12,88 %
oder: 40,6 % des vorhandenen Nitridstickstoffs.

30. Aluminiumnitrid und schmelzendes Kaliumhydroxyd.

Nach vielem Probieren, um einen guten, sicher dicht haltenden Apparat zu finden, konstruierte ich schließlich für die Durchführung dieser Reaktion, auf welche sich eine analytische Untersuchungsmethode gründen läßt, mit Hilfe des Mechanikers A. Kohler an der Chemischen Anstalt folgenden Apparat:

Auf ein Flußstahlrohr von ca. 5 cm Durchmesser ist ein Deckel aufgeschliffen, den man nach dem Einfüllen der Beschickung mittels einer großen Überwurfmutter an dem Rohr festschrauben kann. Durch den Deckel geht das zum Durchsaugen von Luft dienende, fast bis auf den Boden des Stahlrohres

[1]) Chem. Ztg. **35**, 1063 (1911).

reichende Rohr und außerdem ein Gasableitungsrohr, beide sind mittels Gewinden gasdicht eingesetzt.

Zur Ausführung der Analysen wird zunächst das Luftrohr mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen, sodann füllte ich 2,5 g gröblich zerkleinertes Kali in das Stahlrohr, schüttete rasch die abgewogene Nitridmenge darauf, gab nochmals 2,5 g zerstossenes Kali zu und verschraubte so rasch wie möglich.

Das Gasableitungsrohr brachte ich mittels eines Reitmayerschen Aufsatzes mit zwei Péligotröhren in Verbindung, die mit einer abgemessenen Menge halbnormaler Salzsäure beschickt waren. Hat man nach diesen Vorbereitungen ca. 5 Minuten lang erhitzt, so ist die Hauptmenge des Ammoniaks bereits in die Vorlage übergetrieben, zur völligen Vertreibung öffnet man den Quetschhahn am Luftrohr und saugt fünf Minuten Luft durch, die durch Passierenlassen einer Säurewaschflasche von jeder Spur Ammoniak befreit ist. Die vorgelegte Salzsäure wird hierauf in der üblichen Weise mit Alkalilauge zurücktitriert. Die ganze Untersuchung ist in ca. 15 Minuten beendet und empfiehlt sich durch diese Raschheit sehr; sie erfordert jedoch Vorsicht wegen der Möglichkeit undichter Stellen und deshalb sind Kontrollversuche nach der im folgenden Kapitel beschriebenen Säuremethode von Zeit zu Zeit dringend anzuraten.

Nach dieser Methode untersuchte ich zuerst ein älteres Nitridpräparat:

Angewandte Substanz	vorgelegt $\frac{n}{2}$ H Cl	zurücktitriert $\frac{n}{2}$ Na OH	gefunden Stickstoff
1. 1,0586 g	60 ccm	21,10 ccm	25,72 %
2. 1,1284 „	50 „	8,75 „	25,58 %
3. 0,8490 „	50 „	18,90 „	25,64 %

Infolge Leckwerdens des Apparates sah ich mich genötigt, die Untersuchung des Präparates Nr. 1 mittels der Kalischmelze in weiten Jenenser Reagensgläsern auszuführen, an welche ich unmittelbar den Reitmayeraufsatz anschloß. Bei sehr vorsichtigem Arbeiten kann man ein vorzeitiges Springen der Röhrchen verhindern und brauchbare Zahlen erhalten.

Angewendet	vorgelegt $\frac{n}{2}$ H Cl	zurücktitriert $\frac{n}{2}$ Na OH	gefunden Stickstoff
1. 0,2931 g	40 ccm × 0,98795	27,7 × 0,98795	29,02 %
2. 0,2135 „	40 „ × 0,98795	30,95 × 0,98795	29,31 %
			Mittel: 29,16 %

Um die allgemeine Brauchbarkeit dieser Methode zu zeigen, wurde noch ein technisches Nitrid untersucht:

	Angewandte Substanz	vorgelegt $\frac{n}{2}$ H Cl	zurücktitriert $\frac{n}{2}$ Na OH	gefunden Stickstoff
1.	0,9844 g	40,00 ccm	7,55 ccm	23,07 %
2.	0,8821 „	40,00 „	10,95 „	23,05 %

31. Aluminiumnitrid und wässerige Säuren, Analysenbelege.

Zur Ausführung des Versuches mit Flußsäure erhitzte ich das Präparat Nr. 2 mit einem Gemisch von 30 ccm konzentrierter Flußsäure und 30 ccm Wasser in einer Platinschale vier einviertel Stunden lang auf dem Wasserbade. Unzersetzte Partikel waren nach dieser Zeit nicht mehr sichtbar. Die Stickstoffbestimmung erfolgte durch Übertreiben des Ammoniaks im Dampfstrome nach den Angaben von Dr. ing. K r i e g e r ,[1]) eine Methode, die wegen ihrer Bequemlichkeit und Sicherheit und weil sie keine besondere Wartung erfordert, aufs beste empfohlen werden kann.

Für Analyse angewendet: 0,3914 g Nitrid; 30 ccm konzentrierte Flußsäure, 30 ccm Wasser, Versuchsdauer 4¼ Stunden.

Vorgelegt 40 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,98686; zurücktitriert 22,8 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 0,98686

Präparat Nr. 2 enthält 29,68 % N; gefunden 29,64 % N.

b) Mit wässeriger Salzsäure untersuchte ich einige Präparate, die ich im Kjeldahlkolben so lange mit Salzsäure 1 : 1 erhitzte, bis nur noch grobflockige Partikel von Tonerde und Kieselsäure übrig waren.

Untersucht wurde Präparat Nr. 1, angewendet 0,2452 g; 25 ccm Salzsäure 1,18; 25 ccm Wasser; Erhitzungsdauer 15 Stunden

Vorgelegt 40 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl; zurücktitriert 29,75 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH.

Präparat Nr. 1: 29,16 % N; gefunden 29,26 % N.

Präparat Nr. 2: Angewendet 0,3415 g; 25 ccm Salzsäure 1,18; 25 ccm Wasser. Erhitzungsdauer 12 Stunden.

Vorgelegt 40 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,98795; zurücktitriert 25,4 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 0,98795.

Präparat Nr. 2 enthält 29,68 % N; gefunden: 29,56 % N.

[1]) Vergl. S. 42.

c) verdünnte Schwefelsäure:

Nachdem ich die Brauchbarkeit der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure erkannt hatte, benutzte ich diese Methode für die Folge stets zur Untersuchung der im Nickelrohr hergestellten Aluminiumnitridpräparate. Die Analysen glaube ich am übersichtlichsten in folgender Tabelle wiedergeben zu können:

Nummer des angewandt. Nitrids	Menge der Analysensubstanz in Grammen	Menge der angewandten Säure	Dauer des Erhitzens in Stunden	Vorgelegte ccm $\frac{n}{2}$ H Cl	Zurücktitriert ccm $\frac{n}{2}$ Na OH	Gefunden % Stickstoff
älteres Präparat m. 25½% N.	0,6365	25 ccm konz. Schwefelsäure 1.84	23	40	26,15	21,75
Präparat Nr. 2	0,6858	20 ccm Schwefelsäure 1.84 80 ccm Wasser	7½	40× 0,98795	10,40× 0,98795	29,84
Nr. 2	0,3084	15 ccm Schwefelsäure 1.84 60 ccm Wasser	10	40× 0,98795	26,75× 0,98795	29,73
Nr. 3	0,6809	20 ccm Schwefelsäure 1.84 80 ccm Wasser	9	40× 0,98686	10,75× 0,98686	29,91
Nr. 4	0,2906	10 ccm Schwefelsäure 1.84 40 ccm Wasser	5	30× 0,94743	16,10× 0,94743	31,72
Nr. 4	0,3335	15 ccm Schwefelsäure 1.84 60 ccm Wasser	6	25× 1,0975	24× 1,0975	31,81
Nr. 5	0,3376	,,	,,	25× 1,0975	11,4× 1,0975	30,14
Nr. 5	0,3731	,,	,,	25× 1,0975	10,5× 1,0975	29,85
Nr. 6	0,3002	10 ccm Schwefelsäure 1.84 40 ccm Wasser	5	25× 1,036	12,05× 1,036	31,29
Nr. 6	0,3000	,,	,,	,,	12,00× 1,036	31,43
Nr. 7	0,2945	,,	,,	20× 1,0975	7,4× 1,0975	32,86
Nr. 7	0,2793	,,	,,	,,	8,10× 1,0975	32,73
Nr. 7	0,2109	,,	3½	,,	11,00× 1,0975	32,78

Mit einer Mischung von 10 ccm Schwefelsäure und 40 ccm Wasser kann man demnach die Nitridpräparate durch 5 bis 6-stündiges Kochen im Kjeldahlkolben völlig aufschließen, so daß bei der nachfolgenden Destillation unter Zusatz von Alkali der ganze Stickstoffgehalt als Ammoniak entweicht. Die Methode braucht mehr Zeit als die oben beschriebene im Stahlrohr mit schmelzendem Kali, doch kann man die Versuche im Kjeldahlkolben ja ganz ohne Aufsicht gehen lassen und auch das Abdestillieren des Ammoniaks erfordert keine unaufhörliche Beaufsichtigung. Es ist also nicht die Zeit des Chemikers, die verbraucht wird, und die ärgerlichen Vorkommnisse des Undicht- oder Leckwerdens beim Schmelzapparat fallen weg.

d) Salpetersäure:

Ich arbeitete zuerst mit konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4, später mit doppeltnormaler, die Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Ausgangsmaterial	Analysenmenge in Grammen	Konzentration der Salpetersäure	Dauer des Erhitzens	Vorgelegte $\frac{n}{2}$ H Cl	Zurücktitriert $\frac{n}{2}$ Na OH	Gefunden % N.
Präparat Nr. 2 29,68 % N.	0,1000	30 ccm D=1,4	11	40 × 0,98795	35,95 × 0,98795	28,00
	0,2595	„	13	„	30,00 × 0,98795	26,92
	0,1893	2 n	8	„	31,90 × 0,98795	29,59

e) Bromwasserstoffsäure:

Präparat Nr. 2 wurde zuerst in einem Kjeldahlkolben mit einem Gemisch, bestehend aus 25 ccm Bromwasserstoffsäure 1,206 und 50 ccm Wasser vier Stunden gekocht ohne sichtbare Einwirkung. Hierauf wurden nach Verdampfen des Wassers 25 ccm Bromwasserstoff D = 1,206 zugesetzt und noch 21 Stunden erhitzt. Angewendet 0,7213 g.

Vorgelegt 40 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,98686; zurücktitriert 9,65 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 0,98686.

Präparat Nr. 2 enthält 29,68 % N; gefunden 29,27 % N.

Zweiter Versuch: angewendet 0,4100 g, 50 ccm fünffach normale Bromwasserstoff-Säure (D = 1,206); Erhitzungsdauer 21 Stunden.

Vorgelegt 40 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,98686; zurücktitriert 22,65 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 0,98686.

Präparat Nr. 2 enthält 29,68 % N; gefunden 29,22 % N.

f) Hexachloroplatinsäure:

0,1834 g des Präparates Nr. 3 hielt ich im Kjeldahlkolben mit 75 ccm einer 2 % Lösung von Hexachloroplatinsäure sieben Stunden in gelindem Sieden unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Hierauf brachte ich den Inhalt des Kolbens auf ein Filter und behandelte solange mit kochendem Wasser bis daß Stannochlorid in der Waschflüssigkeit keine Platinreaktion mehr gab; der gereinigte Rückstand von unangegriffenem Nitrid wurde hierauf in einem Porzellantiegel schwach geglüht und gewogen. Nachträglich zeigte es sich, daß noch etwas metallisches Platin in dem Rückstand steckte, offenbar infolge von Reduktion durch den Aluminiumgehalt des Nitrids; ich begnügte mich jedoch lediglich mit dem qualitativen Nachweis desselben. Die wässerige Lösung des Ammoniumchloroplatinats dampfte ich vorsichtig auf dem Wasserbade, zum Schluß mit Alkohol ein und brachte den Rückstand mit Hilfe von Alkohol aufs Filter. Den Niederschlag glühte ich im Porzellantiegel, anfangs vorsichtig, um eine Verflüchtigung von Platochlorid zu verhindern, zum Schlusse heftig und wog das metallische Platin, aus dessen Menge ich auf das zersetzte Aluminiumnitrid schloß.

(1 Atom Platin entspricht 2 Molekeln Aluminiumnitrid).

Angewendet 0,1834 g Aluminiumnitrid.

Unangegriffener (platinhaltiger) Rückstand 0,0441 g = 24,04 %.

Aus Ammoniumchloroplatinat durch Glühen erhalten: 0,2820 g Pt.

$$\left.\begin{array}{r} Pt : 2\,Al\,N = 0{,}2820 : x \\ 0{,}1834 : x = 100 : y \end{array}\right\} y = 64{,}72\ \%.$$

Von dem angewandten Aluminiumnitrid waren 64,72 % zersetzt worden; infolge der Nebenreaktion, durch welche der Lösung Platin entzogen wurde, reichte die Menge der angewandten Platinchlorwasserstoffsäure zu keinem kräftigeren Angriff.

32. Aluminiumnitrid und wässerige Salzlösungen, Analysenbelege.

a) Alaunlösung:

0,4824 g des Präparates Nr. 4 mit 31,71 % Stickstoff wurden mit 1,5 g Alaun in 50 ccm Wasser 15 Stunden lang im Kjeldahlkolben unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, hierauf wurde von unangegriffenem Rückstand abfiltriert und in diesem sowie im Filtrate eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Rückstand: mit Schwefelsäure der üblichen Konzentration 4 Stunden lang gekocht. Zur Stickstoffbestimmung vorgelegt 30 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 14,25 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975; gefunden 25,08 % N.

Filtrat: Zur Stickstoffbestimmung vorgelegt 30 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 27,5 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975; gefunden 3,92 % N.

In der wässerigen Lösung fanden sich	3,92 % N.
Im unangegriffenen Rückstand	25,08 %
Zusammen	29,00 %.

somit fehlen 2,71 % von den ursprünglich vorhandenen 31,71 % N., die offenbar beim Kochen aus der Alaunlösung als Ammoniak entwichen sind.

b) Ferrichloridlösung:

Zur Ausführung des Versuches löste ich 1 g Ferrichlorid in 50 ccm Wasser und kochte mit dieser Lösung 0,2200 g des Präparates Nr. 4 sechzehn Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers; nach dieser Zeit filtrierte ich vom unangegriffenen Rückstand ab und bestimmte den als Aluminiumchlorid in Lösung gegangenen Stickstoff.

Vorgelegt wurden 20 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,9667; zurücktitriert 13,2 ccm

$$\frac{n}{2} \text{ Na OH} \times 0{,}9667.$$

Das Präparat enthält 31,71 % N; gefunden 20,91 % N.

33. Aluminiumnitrid und gasförmige Salzsäure, Analysenbelege.

1. Versuch:

Für den Versuch verwendet 0,2215 g Röhrennitrid Nr. 4 mit 31,71 % N.

Gewichtsverlust in Salzsäuregas 0,0107 g = 4,83 %.

Zur Stickstoffbestimmung verwendet: 0,2108 g; 10 ccm Schwefelsäure 1,84, 40 ccm Wasser, 5 Stunden gekocht.

Vorgelegt 20 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 11,1 ccm

$$\frac{n}{2} \text{ Na OH} \times 1{,}0975.$$

Früherer Stickstoffgehalt 31,71 %; gefunden 32,43 % N.

2. Versuch:

Ausgangsmaterial wie oben Röhrennitrid Nr. 4 mit 31,71 % N. Bei diesem Versuch wurde die Luft erst mit trockenem Kohlendioxyd verdrängt und das Verbrennungsrohr zur Vertreibung jeglicher Feuchtigkeit erhitzt, hierauf wurde das Schiffchen mit dem Aluminiumnitrid rasch eingeschoben, noch kurze Zeit erhitzt und sodann absolut trockenes Salzsäuregas über das Nitrid geleitet. Den Wechsel der Gasströme ermöglichte ich dadurch, daß ich einen Kohlendioxydapparat neben dem Salzsäureentwickler aufstellte und vor der Trockenanlage einen Dreiweghahn anbrachte. Auf diese Weise konnte ich erst Kohlendioxyd, dann Salzsäure und nach Beendigung des Versuchs zur Verdrängung der Salzsäure wieder Kohlendioxyd durch den Apparat streichen lassen.

Für den Versuch wurde ins Schiffchen eingewogen 0,1818 g.
Gewichtsverlust infolge der Behandlung mit Salzsäuregas 0,0078 g = 4,29 %.
Zur Stickstoffbestimmung verwendet 0,1741 g.
Aufschließung mit 10 ccm Schwefelsäure 1,84, 40 ccm Wasser in 4 Stunden.

Vorgelegt 20 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 12,6 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975.

Früherer Stickstoffgehalt 31,71 %; gefunden 32,65 % N.

3. Versuch:

Ausgangsmaterial Röhrennitrid Nr. 7 mit 32,79 % Stickstoff.
Versuchsanordnung wie in Versuch II geschildert.
Für den Versuch angewendet 0,2437 g
Gewichtsverlust 0,0064 g = 2,62 %
Zur Stickstoffbestimmung verwendet 0,2375 g; saure Aufschließung mit Schwefelsäure in fünf Stunden.

Vorgelegt 20 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 9,7 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975.

Früherer Stickstoffgehalt 32,79 %; gefunden 33,31 % N.

4. Versuch:

Ausgangsmaterial wie bei III, Versuchsanordnung wie II.
Für den Versuch angewendet 0,5804 g
Gewichtsverlust 0,0265 g = 4,56 %

Zur Stickstoffbestimmung angewendet 0,5562; 8 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht.

Vorgelegt 35 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 10,65 ccm

$$\frac{n}{2} \text{ Na OH} \times 1{,}0975.$$

Früherer Stickstoffgehalt 32,79 %; gefunden 33,65 % N.

5. Versuch:

Als Ausgangsmaterial diente ein im Bromstrom gereinigtes Aluminiumnitrid, das von einem Stickstoffgehalt von 30 % im Bromstrom auf 31,70 % angereichert worden war. Unter Beibehaltung der im Versuch II geschilderten Anordnung verwendete ich hiervon: 0,3436 g. Nach fünfviertelstündiger Behandlung mit Salzsäuregas ergab sich ein Gewichtsverlust von 0,0074 g = 2,15 %.

Zur Stickstoffbestimmung verwendete ich 0,3372 g.

Vorgelegt 20 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 6,1 ccm

$$\frac{n}{2} \text{ Na OH} \times 1{,}0975.$$

Früherer Stickstoffgehalt 31,70 %; gefunden 31,66 %.

Das Chlorwasserstoffgas hat also in diesem Falle keine weitere Anreicherung bewirkt, weil das verwendete Nitrid im Bromstrom bereits von Eisen und freiem Aluminium gereinigt worden war.

34. Aluminiumnitrid und Halogene, Analysenbelege.

a) Chlor; Versuch I:

Beim Studium dieser Reaktion war die Versuchsanordnung die gleiche wie die bei Salzsäuregas, Versuch II, nur ließ ich in diesem Falle gewaschenes Chlorgas durch die Trockenanlage und über das Nitrid gehen.

Für den Versuch angewendet Röhrennitrid Nr. 4 0,2405 g Verlust im Chlorstrome nach 1 Stunde, helle Rotglut 0,0710 g = 29,51 %.

Zur Stickstoffbestimmung angewendet 0,1699 g.

Vorgelegt 20 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,9577; zurücktitriert 11,8 ccm

$$\frac{n}{2} \text{ Na OH} \times 0{,}9577.$$

Früherer Stickstoffgehalt 31,71 %; gefunden 32,35 % N.

Versuch II: Zwecks Reinigung wurde eine größere Menge des Präparates Nr. 4 im Chlorstrome behandelt. Hiervon zur Stickstoffbestimmung angewendet 0,3076 g; $3^{3}/_{4}$ Stunden mit Schwefelsäure der üblichen Konzentration gekocht.

Vorgelegt 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 12,05 ccm

$$\frac{n}{2} \text{ Na OH} \times 1{,}0975.$$

Früherer Stickstoffgehalt 31,71 %; gefunden 32,34 % N.

b) Brom:

Die Luft verdrängte ich auch hier, wie bei den früheren Versuchen mit Kohlendioxyd, hierauf ließ ich den Kohlendioxydstrom durch eine Waschflasche mit Brom streichen, die zur Beförderung der Verdampfung mit heißem Wasser erwärmt wurde. Für den Versuch verwendete ich von Präparat Nr. 4 0,2419 g. Der Gewichtsverlust nach 1 Stunde heller Rotglut betrug 0,0046 g = 1,90 %

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2377 g mit 15 ccm Schwefelsäure 1,84 und 60 ccm Wasser in 8 Stunden aufgeschlossen.

Vorgelegt 20 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,9577; zurücktitriert 8,55 ccm

$$\frac{n}{2} \text{ Na OH} \times 0{,}9577.$$

Früherer Stickstoffgehalt 31,71 %; gefunden 32,29 % N.

Der Unterschied im Stickstoffgehalt dürfte dem verflüchtigten Eisen des Nitrids entsprechen, den ich in dem stickstoffärmeren Präparate Nr. 2 zu 0,67 % bestimmte.

35. Aluminiumnitrid und Schwefelchlorür, Analysenbelege.

Die Sulfochlorierung von Aluminiumnitrid wurde genau wie die Chlorierung ausgeführt, nur mengte ich die Substanz innigst mit Schwefelpulver.

Angewendet wurden 0,3535 g Nitrid Nr. 2.
Gewichtsverlust 0,0535 g = 15,13 %

Für Stickstoffbestimmung verwendet 0,2975 g, 7 Stunden mit doppelt normaler Schwefelsäure behandelt.

Vorgelegt 40 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,98686; zurücktitriert 26,3 ccm

$$\frac{n}{2} \text{ Na OH} \times 0{,}98686.$$

Früherer Stickstoffgehalt 29,68 %; gefunden 31,81 % N.

Bei der Behandlung des Aluminiumnitrids mit Schwefelchlorür wandte ich die gleiche Apparatur wie bei der Bromierung an, nur beschickte ich die kleinere Waschflasche mit Schwefelchlorür, das ich durch Eintauchen in ein erhitztes Ölbad verflüchtigte und im Kohlendioxydstrom über das auf Rotglut erhitzte Nitrid leitete. Der Versuch, den Stickstoff des Nitrids im Azotometer quantitativ aufzufangen, schlug leider fehl, da die Apparatur sehr unter dem zerstörenden Einfluß der Schwefelchlorürdämpfe litt und nicht dauernd dicht zu halten war.

36. Aluminiumnitrid und Schwefel, Analysenbelege.

Zu diesen Versuchen verwendete ich das Röhrennitrid Nr. 4 mit 31,71 % Stickstoff.

0,4840 g des Präparates und 0,6 g Stangenschwefel wurden im Druckrohr 12 Stunden auf 380—400° erhitzt, hierauf wurde rasch pulverisiert und mit Schwefelkohlenstoff entschwefelt.

Das von überschüssigem freien Schwefel befreite Produkt teilte ich in zwei Hälften, in der einen führte ich durch die saure Aufschließung eine Stickstoffbestimmung aus und zwar im Filtrat von einem ungelösten Rückstande, der im wesentlichen aus weißen Kristallen von freiem Schwefel bestand und der nach gründlichem Auswaschen zur Entfernung anhaftender Schwefelsäure mit Brom und Salzsäure oxydiert wurde. Die entstehende Schwefelsäure wurde in der üblichen Weise mit Chlorbaryum bestimmt und auf freien Schwefel umgerechnet. Der von Schwefel befreite Rückstand wurde geglüht und gewogen. Bei der sauren Aufschließung war jedoch der Sulfidschwefel, der als Aluminiumsulfid vorhanden war, als Schwefelwasserstoff ausgetrieben worden. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels, des freien sowohl wie des gebundenen Sulfidschwefels, oxydierte ich die andere Hälfte der Substanz direkt mit Brom und Salzsäure zu Schwefelsäure, fällte das in Lösung gegangene Aluminium mit Ammoniak zu dem ungelösten Rückstande aus und fällte im Filtrat nach völligem Auswaschen die dem Gesamtschwefel entsprechende Schwefelsäure mit Chlorbarium. Dieses gelöste Aluminium für sich zu bestimmen, wäre falsch gewesen, da es infolge des Angriffs des Nitrids durch die Salzsäure mehr ist als dem Sulfidschwefel entspricht. Die Differenz der Schwefelbestimmungen aus dieser Analyse und des in dem ungelösten Rückstand der Stickstoffbestimmung ermittelten freien Schwefels gibt den an Aluminium gebundenen Sulfidschwefel.

Den bei der Bestimmung des Gesamtschwefels erhaltenen unlöslichen Aluminiumnitridrückstand kochte ich wieder mit

Schwefelsäure wie bei der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung, filtrierte vom ungelösten ab und fällte im Filtrat Aluminium und Eisen mit Ammoniak aus. Die geglühten Sesquioxyde kochte ich wiederum 20 Minuten mit Schwefelsäure 1:1; hierdurch bleibt das Aluminiumoxyd größtenteils ungelöst, während Eisenoxyd in Lösung geht und nach der Reduktion zu Ferrosalz zu Kaliumpermanganat titriert wird. Der Eisenoxydgehalt, von der Gesamtmenge der Sesquioxyde abgezogen, gab das darin enthaltene Aluminiumoxyd. Die erhaltenen Zahlen wurden endlich durch Abzug des freien Schwefels auf schwefelfreie Substanz, auf unangegriffenes Nitrid und auf Aluminiumsulfid umgerechnet.

Die Analysenresultate sind folgende:

1. Stickstoffbestimmung, ungelöster Rückstand und freier Schwefel. Angewendet 0,2220 g Substanz mit 15 ccm Schwefelsäure, 1,84 und 60 ccm Wasser gekocht.

Vorgelegt 20 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,9474; zurücktitriert 10,50 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 0,9474; gefunden Stickstoff: 28,38 % oder 29,60 % bei 0,2128 g schwefelfreier Substanz.

Nach Behandlung mit Bromsalzsäure ungelöster schwefelfreier Rückstand

0,0047 g = 2,11 %

Niederschlag von Bariumsulfat 0,0671 g, 4,15 %, freiem Schwefel entsprechend.

2. Bestimmung des Gesamtschwefels, des Aluminiums und Eisens. Angewendet 0,1845 g (oder 0,1769 g schwefelfreie Substanz).

Niederschlag von Bariumsulfat 0,1425 g = 10,61 % Gesamtschwefel, also 10,61—4,15 = 6,46 % gebundener Schwefel; Sesquioxyde geglüht und gewogen 0,2050 g; mit Schwefelsäure gekocht, Eisen titriert mit $\frac{1}{100}$ n K Mn O_4; 1 ccm dieser Lösung = 0,00037 g Fe; verbraucht 2,00 ccm;

gefunden 0,40 % Fe.

0,40 % Fe = 0,58 % $Fe_2 O_3$ von 0,2050 g 0,58 % = 0,0012 g abgezogen, für Aluminium 0,2038 g in Rechnung gebracht, gefunden Al 58,61 % = 61,10 % der schwefelfreien Substanz.

Die Analyse hatte also ergeben:

Stickstoff	28,38 %	
Aluminium	58,61 %	
Eisen	0,40 %	
Unlösliches (Tonerde und Kieselsäure)	2,11 %	
Schwefel	10,61 %	4,15 % freier Schwefel 6,46 % gebundener Schwefel.
	100,12 %	

Die gefundenen 6,46 % gebundenen Schwefels benötigen 3,64 % Aluminium zur Bindung (= 3,67 % schwefelfreie Substanz), zieht man dieses vom gefundenen Aluminium ab, so muß das übrigbleibende an Stickstoff gebunden sein, also 58,61—3,64 = 54,97 %; diese 54,97 % entsprechen x % Stickstoff, wenn 65,92 % 34,08 % äquivalent sind.

$$x = 28{,}42\ \%$$

gefunden 28,38 % Stickstoff.

Die Werte der freien Schwefel enthaltenden Substanz berechnen sich auf schwefelfreie folgendermaßen:

Stickstoff	29,59 %	
Aluminium	61,09 %,	davon 57,46 % an Stickstoff gebunden.
Gebundener Schwefel	6,80 %	
Unlösliches	2,11 %	
Eisen	0,41 %	
	100,00 %;	

die Substanz besteht demnach aus:

29,59 % Stickstoff		
57,42 % Aluminium	3,67 % Aluminium	
2,11 % Unlösliches	6,80 % Schwefel	
0,41 % Eisen		
89,53 % unangegriffenes Aluminiumnitrid.	10,47 % Aluminiumsulfid.	

37. Aluminiumnitrid und Schwefelkohlenstoff, Analysenbelege.

Versuch I. Gearbeitet wurde mit Röhrennitrid Nr. 3 mit 29,91 % Stickstoff.

Die Analysenmethode war die gleiche wie im letzten Abschnitt bei der Untersuchung von Aluminiumnitrid und Schwefel. Auch hier arbeitete ich in zwei Portionen. Von 0,36 g zur Verfügung

stehender Substanz verwendete ich zur Stickstoffbestimmung in der üblichen Weise 0,2135 g.

Vorgelegt 40 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,98686; zurücktitriert 34,15 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 0,98686; gefunden 18,93 % Stickstoff.

Zur Bestimmung des gebundenen Schwefels, des unlöslichen Rückstands und des Aluminiums wurden angewendet 0,1445 g; gewogen Bariumsulfat 0,0140 g, berechnet gebundener Schwefel 1,33 %

Nach Kochen mit Schwefelsäure unlöslicher Rückstand 0,0016 g = 1,15 %

Mit Ammoniak gefällte Sesquioxyde 0,1024 g, Gesamtaluminium = 37,49 %

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung der Substanz:

Aluminium gebunden an Stickstoff	36,74 %	Aluminiumnitrid
Stickstoff gebunden an Aluminium	18,93 %	
Aluminium gebunden an Schwefel	0,75 %	Aluminiumsulfid
Schwefel	1,33 %	
Unlösliches	1,15 %	
Kohlenstoff (Differenz von 100) .	41,10 %	
	100,00 %	

Wie man leicht berechnen kann, beträgt die Menge des Aluminiumsulfids 3¾ % vom unzersetzten Nitrid.

Versuch II. Röhrennitrid Nr. 3 nach 10tägiger Behandlung mit Schwefelkohlenstoff.

Von 0,75 g Substanz wurden verwendet für die Stickstoffbestimmung 0,3490 g; vorgelegt 40 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,9474; zurücktitriert 37,2 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 0,9474; berechnet Stickstoff 4,91 %; Schwefelbestimmung in 0,2952 g Substanz; gewogen Bariumsulfat 0,0834 g = 3,88 % Schwefel.

Die Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

Stickstoff . .	4,91 %	
Aluminium .	11,90 %	9,51 % Nitridaluminium 2,19 % Sulfidaluminium
Schwefel . .	3,88 %	
Unlösliches .	0,51 %	
Kohlenstoff .	78,80 %	
	100,00 %	

Auf 9,51 % Nitridaluminium kommen 2,19 % Sulfidaluminium, oder das angewandte Nitrid ist zu 23 % in Sulfid übergeführt worden.

38. Aluminiumnitrid und Phosphor, Analysenbelege.

Versuch I. Gearbeitet wurde mit Präparat Nr. 3 mit 29,91 % Stickstoff.

Das Produkt, welches ich durch Destillation von Phosphordampf über rotglühendes Nitrid erhalten hatte, teilte ich ebenfalls in zwei Portionen. Für die Stickstoffbestimmung wurden verwendet 0,1175 g.

Vorgelegt 40 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,98686; zurücktitriert 36,8 ccm

$\frac{n}{2}$ Na OH × 0,98686; berechnet Stickstoff 19,71 %.

Phosphorbestimmung: Die zweite Portion behandelte ich zwecks Überführung des Phosphids in Phosphorsäure zunächst mit konzentrierter Salpetersäure 1,42, um Verluste an Phosphorwasserstoff zu verhindern. Erst allmählich ging ich zu verdünnter Säure über und erhitzte, wie bei einer Stickstoffbestimmung mit Salpetersäure, noch mehrere Stunden. Hierauf filtrierte ich vom ungelösten Rückstand ab, fällte zunächst die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat aus saurer Lösung und hieraus als Ammoniummagnesiumphosphat.

Zur Phosphorbestimmung verwendet 0,1092 g
erhalten Magnesiumpyrophosphat 0,0325 g = 8,28 % Phosphor.

Die gefundenen 19,71 % Stickstoff entsprechen 38,10 % Aluminium, die gefundenen 8,28 % Phosphor entsprechen 7,22 % Aluminium nach der Formel Al P.

Hieraus kann man berechnen, daß von dem angewendeten Nitrid 18,95 % in Aluminiumphosphid übergegangen sind.

Versuch II. Als Ausgangsmaterial diente Aluminiumnitrid Nr. 4 mit 31,71 % N. Dasselbe wurde im Druckrohr[1]) mit rotem Phosphor auf beginnende Rotglut (ca. 520°) 8 Stunden lang erhitzt.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2435 g Substanz mit verdünnter Schwefelsäure aufgeschlossen.

Vorgelegt 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 18,10 ccm

$\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975; berechnet Stickstoff 21,76 %

[1]) Vergl. S. 23.

Bei der Bestimmung des Phosphids wurde nach der Aufschließung mit Salpetersäure der ungelöste Rückstand gewogen und berechnet.

Angewendet wurden 0,2955 g Substanz.

Unangegriffener Rückstand 0,0118 g = 3,99 %.

Erhalten Magnesiumpyrophosphat 0,1231 g = 11,60 % Phosphor.

Die Resultate der Analyse ergeben folgenden Überblick:

Unlöslicher Rückstand (Tonerde und Kieselsäure) . .	3,99 %
Gebundener Stickstoff	21,76 %
Gasförmiger Stickstoff im Bombenrohre	9,95 %
Nitridaluminium	42,09 %
Phosphidaluminium (als Al P berechnet)	10,14 %
Phosphor	11,60 %
	99,53 %

Entsprechend dieser Rechnung waren 24,09 % Phosphid entstanden.

39. Aluminiumnitrid und Sauerstoff, Analysenbelege.

Versuch I. Bei eindreiviertelstündigem Überleiten von Sauerstoff über das Präparat Nr. 7 im Heraeusschen Röhrenofen bei 840° schritt die Oxydation langsam fort; die Analyse ergab folgendes Resultat. Angewendet 0,2011 g Substanz mit verdünnter Schwefelsäure aufgeschlossen.

Vorgelegt 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 20,8 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975; angewendet Präparat Nr. 7 mit 32,79 % N; gefunden 16,04 % N.

Versuch II. Vierstündiges Erhitzen der Substanz im Sauerstoffstrom auf 830—840°. Angewendet 0,3000 g Substanz, saure Aufschließung mit Schwefelsäure.

Vorgelegt 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 21,85 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975; früherer Stickstoffgehalt 32,79 %; gefunden 8,06 %

40. Aluminiumnitrid und Kohlendioxyd, Analysenbelege.

Versuch I. Ich leitete trockenes Kohlendioxyd über Aluminiumnitrid und bestimmte den Beginn der Oxydation dadurch,

daß ich zuerst eine Stunde auf 650°, später auf 880° und schließlich auf 1120° erhitzte und jedesmal das Schiffchen mit der Substanz zurückwog. Eine Gewichtszunahme konstatierte ich erst über 1100°. Analyse: Angewendet Präparat Nr. 2 mit 29,68 % Stickstoff.

Zum Versuch verwendet	0,1740 g
Gewichtszunahme bei 1120°	0,0229 g
Oxydierte Substanz wog	0,1969 g.

Geht Al N in Al_2O_3 über, so beträgt die mögliche Gewichtszunahme nach der Proportion 2 Al N : Al_2O_3 bei obiger Einwage 0,0423 g und die Oxydation ist also im vorliegenden Fall erst zu 54,14 % vollzogen.

Dementsprechend war der Stickstoffgehalt auch über die Hälfte zurückgegangen, wie folgende Analyse zeigt:

Zur Stickstoffbestimmung angewendet 0,1966 g; saure Aufschließung mit Schwefelsäure im Kjeldahlkolben; Dampfdestillation. Vorgelegt 20 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,98686; zurücktitriert 16,4 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 0,98686; früherer Stickstoffgehalt 29,68 %; gefunden 12,64 % N.

Versuch II bei 1300° ausgeführt.

Angewendet 0,2071 g, Gewichtszunahme 0,0420 g; oxydierte Substanz 0,2491 g; mögliche Gewichtszunahme bei 100 % Nitrid 0,0503 g, dementsprechend ist die Oxydation zu 96,74 % vollzogen. Stickstoffbestimmung durch Kalischmelze; angewendet 0,1936 g. Vorgelegt 40 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 0,98686; zurücktitriert 38,9 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 0,98686.

Früherer Stickstoffgehalt 29,68 %; gefunden 3,92 %

41. Aluminiumnitrid und Oxydationsmittel, Analysenbelege.

Von diesen Versuchen führte ich lediglich die Oxydation mit Bleichromat quantitativ durch. Hierbei beschickte ich ein einseitig geschlossenes Verbrennungsrohr wie bei einer Dumasschen Stickstoffbestimmung, aber anstatt einer organischen Substanz mengte ich das pulverisierte Bleichromat mit 0,1270 g des Aluminiumnitrids Nr. 1. Ich erhielt 33,8 ccm Stickstoff bei 25° und 741 mm Barometerstand. Nach der Formel[1])

[1]) Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, S. 90.

$p = \frac{100 \times 33{,}8 \times 1{,}0865}{0{,}1270}$ gefunden N = 28,92 %. Präparat Nr. 1 enthält 29,19 % N.

42. Überführung des Nitridstickstoffs in Cyanidstickstoff, Analysenbelege.

Die Resultate der quantitativen Analysen zu den vielen in dieser Frage angestellten Versuche, sind in umstehender Tabelle vereinigt. Das Cyanion wurde stets gravimetrisch bestimmt, denn infolge der Bildung von Formiat wurde die Flüssigkeit beim Zusatz von Silbernitratlösung sofort braunschwarz gefärbt, wodurch die Erkennung des Endpunktes der Titration verunmöglicht wurde. Bei allen Untersuchungen verfuhr ich deshalb folgendermaßen:

Sodapottaschegemisch 1:1 völlig trocken und feinst pulverisiert, mischte ich mit unter Luftabschluß ausgeglühtem Ruß und Aluminiumnitrid, in den aus der Tabelle zu ersehenden Mengenverhältnissen, bei den späteren Versuchen 10 bis 50 Teile Sodapottasche auf 1 Teil Nitrid. Die Schmelze führte ich zuerst im bedeckten Platintiegel im Heraeusschen Tiegelofen bei der höchsten Temperatur von ca. 1150° aus, offenbar war aber dabei der Zutritt des Luftsauerstoffs störend, denn das beste Resultat war eine Cyanidbildung zu 11 % des vorhandenen Stickstoffs. Für die Folge arbeite ich darum in einem Nickelschiffchen, gelegentlich auch in einem Porzellanschiffchen im Nickelrohr im Heraeusschen Röhrenofen. Die Schmelze wurde mit heißem Wasser solange ausgezogen, bis das Filtrat kein Cyanion mehr enthielt. Die karbonathaltige Lösung versetzte ich mit überschüssigem Silbernitrat und Salpetersäure; hierbei fiel jedoch meist ein braungefärbter Silbercyanidniederschlag (vor allem bei den Versuchen im Platintiegel und im Nickelschiffchen), den ich nach dem Abfiltrieren nochmals in Ammoniak löste, wobei das in feiner Verteilung braun färbende, reduzierte Silber auf dem Filter zurückblieb, während das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure nunmehr rein weißes Silbercyanid ergab. Dasselbe wurde auf Silber verglüht und gewogen. Bei dieser Methode wäre Silbercyanat in Lösung geblieben, da es sich in Salpetersäure auflöst.

Das gewogene Silber wurde stets auf Cyanidstickstoff umgerechnet, indem der Stickstoff des Aluminiumnitrids = 100 gesetzt wurde. Grundlage jeder Analysenrechnung sind die Zentigramme Stickstoff, die in dem angewandten Nitrid ent-

Überführung des Nitridstickstoffs in Cyanid, Analysenbelege.

	Art des Versuchs	Art der Zusammensetzung für den Versuch	Dauer des Erhitzens und wo	In welcher Atmosphäre	Ausgangsmaterial	Genaue Menge der Substanz	Gewogenes Silber in Gramm	Wie viel % N. des vorhandenen in Cyanid übergeführt?
1.	Im bedeckten Platintiegel ca. 10 Minuten erhitzt	0,3 g Al N 0,3 g Ruß 2 g $K_2 = Na_2 CO_3$ 1 : 1	Im Heraeusschen Tiegelofen 10 Minuten Schmelze	Luft	Präparat Nr. 3 mit 29,91% N.	0,3000 g = 0,08973 g N.	0,0763	11,03 %
2.	Substanzen, innigst gemengt, im bedeckten Platintiegel erhitzt	0,41 g Al N 0,4 g Ruß 3 g Gemisch 1 : 1	Im Heraeusschen Tiegelofen auf 1100° bis zur Schmelze	,,	,,	0,4100 g = 0,1226 g N.	0,0759	8,11 %
3.	Im Porzellantiegel	0,4 g Al N 0,4 g Ruß 3 g Gemisch 1 : 1	6 Minuten erhitzt, **keine** völlige Schmelze entstanden	,,	,,	0,4000 g = 0,1196 g N.	0,0274	2,97 %
4.	Platintiegel bedeckt	1,5 g Gemisch 1 : 1 0,5 g Al N 0,12 g Ruß	Bei ca. 600° im Heraeusschen Tiegelofen geschmolzen	,,	Präparat Nr. 4 mit 31,71% N.	0,5000 g = 0,1585 g N.	0,0978	8,19 %
5.	Im bedeckten Platintiegel	1,5 g Gemisch 1 : 1 0,5 g Al N 0,15 g Ruß	1 Stunde im Heraeusschen Tiegelofen geschmolzen	,,	Präparat Nr. 3 mit 29,91% N.	0,5000 g = 0,1495 g N.	0,0675	5,99 %
6.	Im teilweise geschlossenen Verbrennungsrohre	1,8 g Gemisch 1 : 1 0,2162 g Al N 0,2 g Ruß	3¼ Stunden bis zum Erweichen des Verbrennungsrohres erhitzt	Luftzutritt beschränkt	Präparat Nr. 4 mit 32,79% N.	0,2162 g = 0,0709 g N.	0,0483	9,91 %
7.	Substanzen, innigst gemengt, im Nickelschiffchen eingewogen	1,8 g $K_2 CO_3$ 0,2 g Ruß 0,4201 g Al N	1 Stunde auf helle Rotglut, graue Schmelze	**langsamer Stickstoffstrom (Heraeusscher Röhrenofen)**	Präparat Nr. 4 mit 31,71% N.	0,4201 g = 0,1331 g N.	0,0435	4,13 %
8.		16,5 g $K_2 CO_3$ 2,86 g Al N 3,5 g Ruß	Heraeusscher Röhrenofen 1¼ Stunden helle Rotglut, violetter Flugstaub $K_6 C_6 O_6$	,,	,,	2,8600 g = 0,9066 g N.	0,1180	1,53 % in der vorgelegten Natronlauge ausgeschieden 0,0119 g Ag = 0,15%. Rückstand 23,55% N.

9.	Substanzen, innigst gemengt, im Nickelschiffchen im Wasserstoffstrom erhitzt	1,5 g K_2CO_3 + Kohle aus Weinstein 0,3726 g Al N	Versuchsdauer $^3/_4$ Stunden, nicht gesintert	Wasserstoffstrom	,,	0,3726 g 0,1181 g N.	0,0187	In vorgelegter Natronlauge 0,0094 g Ag = 1,02 % } 3,07 % = 2,05 % }
10.		K_2CO_3 1,5 g Holzkohle 0,3 g Al N: 0,3872 g	Versuchsdauer 3 Stunden, Bildung von $K_6C_6O_6$	,,	,,	0,3872 g 0,1227 g N.	0,0616	6,51 % N. 1,30 % in der Lauge 7,81 % Cyanidstickstoff
11.	Im Nickelschiffchen im Heraeusschen Röhrenofen	Gemisch 3,5 g Kohle 0,4 g Al N 0,281 g	$1^1/_2$ Stunden ca. 800°	Kohlendioxyd	,,	0,2810 g — 0,0890 g N.	0,0358	5,21 %
12.	Im Platintiegel im Heraeusschen Tiegelofen	1,5 g Gemisch 1 : 1 0,5 g Al N 0,3 g Kohle	17 Minuten auf höchste Temperatur 1150°	Kohlenoxyd eingeleitet	,,	0,5000 g Al N. 0,1585 g N.	0,0991	8,11 %
13.	Substanzen, innigst gemengt, im Nickelschiffchen	2,3 g Gemisch 1 : 1 0,2 g Holzkohle 0,2323 g Al N	$1^3/_4$ Stunden im Heraeusschen Röhrenofen	Kohlenoxyd	,,	0,2323 g 0,0736 g N.	0,1206	21,25 %
14.	,,	3 g Gemisch 1 : 1 0,3 g Zuckerkohle 0,2532 g Al N	2 Stunden Verbrennungsofen 800°	,,	,,	0,2532 g 0,0802 g N.	0,1865	30,17 %
15.	,,	3 g Gemisch 1 : 1 0,3 g Ruß 0,2505 g Al N	$1^3/_4$ Stunden (800°)	Kohlenoxyd, bei 800° Heraeusscher Röhrenofen	Präparat Nr. 7 mit 32,79 % N.	0,2505 g 0,0819 g N.	0,1921	30,40 %
16.	,,	50 facher Überschuß an Sodapottasche-Gemisch 0,3 g Ruß 0,3 g Al N	$3^1/_2$ Stunden bei 800° Verbrennungsofen	Kohlenoxyd	,,	0,3000 g — 0,0983 g N.	0,2560	36,90 %

gerechnet wurde stets:
107,93 : 14 = gefundenes Silber : x
angewandter N : x = 100 : y

halten sind, also bei Nr. 5 0,4100 g Nitrid × 29,91 = 0,1226 g Gesamtstickstoff.

43. Aluminiumnitrid und absoluter Alkohol, Analysenbelege.

Die quantitativen Analysen beschränken sich bei diesen Untersuchungen lediglich auf die Bestimmung des in alkoholische Lösung übergegangenen Stickstoffs.

Anfangs arbeitete ich bei niedrigeren Temperaturen im Druckrohr. 0,5 g Nitrid erhitzte ich mit dem Zehnfachen, der nach der Reaktionsgleichung nötigen Menge absoluten Alkohol = 21 ccm, 8 Stunden auf 150°. Hierauf machte ich das alkoholische Filtrat stark alkalisch und führte eine Stickstoffbestimmung durch:

Vorgelegt 20 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 19,5 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975; gefunden 0,77 % Stickstoff.

Um die Ausbeute zu steigern erhitzte ich beim zweiten Versuch ebenfalls 0,5 g acht Stunden auf 230°.

Vorgelegt 10 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 7,6 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975; gefunden 3,68 %.

Ich versuchte nun die Ausbeute unter Beibehaltung der gleichen Menge Alkohol durch Vermehren des Nitrids aufs Zehnfache = 5 g zu verbessern, der Erfolg bestand aber lediglich in bösen Explosionen. Auf Grund dieser Erfahrung ging ich nach einigen Mißerfolgen, sowohl mit der Nitridmenge als auch mit dem Alkohol zurück, jedoch ereigneten sich auch noch bei Anwendung von 2 g Nitrid und 10 ccm Alkohol bei 200° Explosionen. Es blieb mir deshalb nichts anderes übrig, als wieder mit 0,5 g Nitrid zu arbeiten, welches ich 8 bis 9 Stunden auf 230° erhitzte, hierauf ergab die Stickstoffbestimmung:

25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975 vorgelegt; zurücktitriert 21 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975; gefunden 6,14 % Stickstoff.

Die weitere Untersuchung erfolgte rein qualitativ in der im theoretischen Teil geschilderten Weise, nachdem durch Wiederholung des Versuchs eine genügende Menge der entstandenen Base angesammelt worden war.

44. Verhalten von Aluminiumnitrid gegen Schwefelwasserstoff, Analysenbelege.

0,3517 g des Präparates Nr. 3 mit 29,91 % Stickstoff erhitzte ich 7 Stunden in einem Verbrennungsofen auf 800° im Schwefelwasserstoffstrom, wobei mit der Substanz keine sichtbare Veränderung vor sich ging. Für die Schwefelbestimmung verwendete ich 0,1930 g, oxydierte den gebundenen Schwefel zu Sulfat, wodurch 0,0122 g $BaSO_4$ entstanden. Hieraus berechnete sich der gebundene Schwefel zu 0,86 %.

Diesem Eintritt von Schwefel entsprechend war etwas Stickstoff entwichen, zur quantitativen Bestimmung verwendete ich 0,1606 g.

Vorgelegt 40 ccm $\frac{n}{2}$ HCl × 0,9474; zurücktitriert 32,75 ccm $\frac{n}{2}$ NaOH × 0,9474.

Früherer Stickstoffgehalt 29,91 %; gefunden 29,76 %.

45. Aluminiumnitrid und Kohlenoxyd. Bemerkung über die Darstellung von Kohlenoxyd.

Für die Versuche mit Kohlenoxyd bereitete ich mir dieses Gas aus Ferrocyankalium und konzentrierter Schwefelsäure und fand, daß man einen gleichmäßigen Strom von Kohlenoxyd erhält, wenn man von obigem Salz 80 g in haselnußgroßen Stücken in 360 g konzentrierte Schwefelsäure wirft und dann langsam auf dem Sandbade erwärmt, wobei jegliches Schäumen oder eine zu stürmische Gasentwicklung vermieden wird. Das abziehende kohlendioxydhaltige Gas leitet man zuerst durch Röhren oder Türme mit festem Ätzkali, dann durch Ätzbarytlösung, die klar bleiben muß, hierauf durch eine geeignete Trockenanlage. Diese Methode liefert einen ruhigen gleichmäßigen Gasstrom, der wenigstens anfänglich Kohlendioxyd enthält, so daß man sich vor letzterer Beimischung entsprechend schützen muß. Später ging ich zu der neueren Methode von E. Rupp[1]) über, nach der man die fertige Ameisensäure verwendet, anstatt solche erst als Zwischenprodukt aus Ferrocyankalium entstehen zu lassen, außerdem soll Rupps Kohlenoxyd kohlendioxydfrei sein. Ich ließ darum das Ruppsche Kohlenoxyd lediglich eine Trockenanlage passieren und leitete das Gas siebenviertel Stunden bei 1150° über das Aluminiumnitrid Nr. 7 mit 32,79 % Stickstoff.

[1]) Chem. Ztg. **32**, 983 (1908).

Am Ende des Apparates folgte ein Chlorcalciumrohr, dann eine Flasche mit Natronlauge zum Auffangen von allfällig gebildetem Cyan. Nach dieser Einwirkungsdauer konstatierte ich an 0,3638 g Aluminiumnitrid die nicht geringe Gewichtszunahme von 0,0547 g = 15,03 %; eine Rußausscheidung am Schiffchen konnte ich nicht wahrnehmen und schon aus diesem Grunde waren die beiden folgenden Gleichungen ausgeschlossen, da sie eine Kohlenstoffabscheidung bedingen:

$$2\,AlN + 3\,CO = Al_2O_3 + 3\,C + N_2$$
$$4\,AlN + 6\,CO = 2\,Al_2O_3 + 2\,C_2N_2 + 2\,C$$

Außerdem hätte nach der zweiten Gleichung Cyan entstehen müssen, von dem aber keine Spur erhalten wurde. Das merkwürdige Verhalten klärte sich aber bei näherer Prüfung dadurch auf, daß das nach R u p p dargestellte Kohlenoxyd in Wirklichkeit nicht kohlendioxydfrei ist, man muß es reinigen wie das aus Ferrocyankalium bereitete, bis Ätzbaryt nicht mehr getrübt wird. Ich hatte also tatsächlich mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Dioxyd gearbeitet und letzteres oxydiert von Temperaturen über 1120° an das Aluminiumnitrid, das war des Rätsels Lösung.

Nachdem ich auch das aus Ameisensäure dargestellte Kohlenoxyd gereinigt hatte, konstatierte ich die Passivität des Kohlenoxyds Aluminiumnitrid gegenüber.

0,3437 g Nitrid zwei Stunden im Kohlenoxydstrom auf 1170° erhitzt, gab keine Gewichtszunahme, für die Stickstoffbestimmung wurde verwendet 0,3428 g.

Vorgelegt 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 10,8 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975.

Früherer Stickstoffgehalt 32,79 %; gefunden 32,82 %

46. Verhalten von Aluminiumkarbid gegen Stickstoff bei hoher Temperatur, Analysenbelege.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes in gereinigtem technischen Aluminiumkarbid kochte ich 1 g desselben mit 5 ccm Schwefelsäure 1,84 und 20 ccm Wasser zwei dreiviertel Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers.

Vorgelegt 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,036; zurücktitriert 23,9 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,036; gefunden 0,798 = 0,8 % Stickstoff.

Den Reinheitsgrad des Aluminiumkarbids ermittelte ich durch gasanalytische Bestimmung des Methans. Hierzu bediente ich mich des in Hempels gasanalytischen Methoden geschilderten Apparates.[1])

Für die quantitative Bestimmung des Methans verwendete ich 0,1000 g Aluminiumkarbid, brachte dieses in ein Gasentwicklungsfläschchen und in ein darin befindliches Gläschen 5 ccm Wasser. Der Gummistopfen trug ein Glasrohr mit Zweiweghahn, so daß ich erst die beim Verschließen des Fläschchens von dem Stopfen verdrängte Luft ins Freie leiten konnte, dann brachte ich den Hahn in Verbindung mit der kalibrierten Meßröhre und ließ durch Neigen des Gefäßes das Wasser zum Karbid übertreten. Zur rascheren Entwicklung des Methans tauchte ich das Gefäß in warmes Wasser und als das Volumen nicht mehr zunahm, wieder in solches von Zimmertemperatur, und brachte schließlich das entbundene Methan durch Heben des Quecksilbergefäßes in Übereinstimmung mit dem im Korrektionsrohr eingestellten und eingeschlossenen Gasvolumen.

Hierbei erhielt ich bei vier Versuchen aus 0,100 g Karbid 32,2 ccm Methan von 0° und 760 mm Barometerstand.

Die Probe des Aluminiumkarbids auf freies Aluminium führte ich bei der gleichen Menge Analysensubstanz durch Zersetzung mit 3½ % Salzsäure aus, freies Aluminium hätte durch Wasserstoffentwicklung das Gasvolumen vergrößern müssen, aber außer einer etwas rascheren Gasentwicklung beobachtete ich kein anderes Gasvolumen als bei den Versuchen mit Wasser, nämlich 32,4 ccm unter Normalbedingungen.

Nach der Gleichung: $Al_4C_3 + 12\,H_2O = 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4$ liefert also ein Mol Al_4C_3 3 Mol Methan oder 3×22412 ccm Gas, also entsprechen die beobachteten 32,2 ccm 0,06915 g Al_4C_3. Das technische Aluminiumkarbid bestand somit aus:

69,15 %	Al_4C_3
2,50 %	AlN
38,35 %	Al_2O_3
100,00 %.	

Dieses Aluminiumkarbid behandelte ich nun mit Stickstoff bei Temperaturen zwischen 1100 und 1200°.

Für die Stickstoffbestimmung verwendete ich 1,1209 g des Karbids, welches ich 5½ Stunden mit Schwefelsäure kochte.

[1]) Hempel, Gasanalytische Methoden, III. A. (1900) 49, 61.

Vorgelegt wurden 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,036; zurücktitriert 23,55 ccm

$\frac{n}{2}$ Na OH × 1,036; gefunden Stickstoff 0,93 %

II. Bestimmung. Angewendet 0,7213 g Karbid, 4½ Stunden mit Schwefelsäure gekocht.

Vorgelegt 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,036; zurücktitriert 24,1 ccm

$\frac{n}{2}$ Na OH × 1,036; gefunden 1,01 % Stickstoff.

Eine Nitridierung war also bei Temperaturen von 1200° nicht eingetreten.

47. Eigenschaften des technischen Nitrids, Analysenbelege.

Die ersten Untersuchungen der Eigenschaften von technischem Aluminiumnitrid wurden an einem minderwertigen Produkte vorgenommen, welches nur einen Stickstoffgehalt von 23 % aufwies.

Ich fand jedoch auch an diesem Präparate, daß es mit Alkalihydroxyden ebenso leicht Ammoniak abspaltet wie frischbereitetes hochprozentiges Nitrid. Mit dem im Abschnitt 30 beschriebenen Kaliapparate führte ich zwei Stickstoffbestimmungen aus, die das schön übereinstimmende Resultat von 23,05 und 23,07 % ergaben. Nachdem die quantitative Umsetzung mit wässerigen Säuren an Röhrennitrid ausprobiert war, behandelte ich obiges Präparat mit Salzsäure 1:1 und fand gleichfalls durch Überdestillieren des gebildeten Ammoniaks 23,02 % Stickstoff; endlich behandelte ich dieses Nitrid noch mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt hierbei 22,90 % Stickstoff.

Weitere Untersuchungen über das Verhalten technischen Nitrids nahm ich an kristallisiertem, weißem Nitrid vor. Die feinst gepulverte Substanz behandelte ich mit der üblichen verdünnten Schwefelsäure, wobei ich fand, daß dieses Produkt auch nicht schwerer angreifbar ist als das von mir hergestellte Röhrennitrid; zwei Parallelversuche ergaben 31,22 und 31,30 % Stickstoff.

Auch Eisenchlorid gegenüber verhält sich technisches Nitrid wie Röhrennitrid. Es entsteht genau dasselbe Eisenoxydkolloid, aber die Reaktion verläuft langsam und unvollständig. Als ich nach achtzehnstündigem Kochen, natürlich unter Ersatz des verdampfenden Wassers, vom unangegriffenen Rückstande abfiltrierte, fand ich in wässeriger Lösung einen Stickstoffgehalt von 18,31 % gegen 31,3 des wirklichen Wertes.

Die bei den Versuchen mit Kalischmelze und mit Säuren ermittelten Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Art der Aufschließung	Menge der Analysen Substanzen	Vorgelegt ccm $\frac{n}{2}$ H Cl	Zurücktitriert ccm $\frac{n}{2}$ Na OH	Gefunden % Stickstiff	
Kali-	0,8821	40,00	10,95	23,05	
Schmelze	0,9844	40,00	7,55	23,07	
50 ccm Salzsäure 1 : 1	0,4485	40,00	25,25	23,02	
10 ccm H_2SO_4 1,84 40 ccm Wasser	0,5000	40,00	23,65	22,89	
20 ccm H_2SO_4 1,84 80 ccm Wasser	0,3736	20,00 × 1,0975	4,85 × 1,0975	31,22	Kristallisiertes, unzersetztes Nitrid
„	0,2454	20 × 1,0975	10 × 1,0975	31,30	„
Eisenchlorid-Lösung 1 g in 50 ccm H_2O	0,3140	20 × 1,0975	12,5 × 1,0975	18,31	anstatt 31,3 %

Da sich Röhrennitrid bei höherer Temperatur mit Schwefelchlorür unschwer verflüchtigen läßt, nahm ich den gleichen Versuch mit dem kristallisierten technischen Nitrid vor. Die im Kohlendioxydstrom auf Rotglut erhitzte Substanz zerfiel beim Darüberleiten von Schwefelchlorür glatt in Stickstoff und Aluminiumchlorid. Ich begnügte mich mit dem qualitativen Nachweis der Stickstoffabspaltung; während der Verflüchtigung von 0,1968 g Nitrid sammelten sich 41,4 ccm Stickstoff im Azotometer an. Interessant war mir das im Schiffchen zurückgebliebene Nitrid, sein Stickstoffgehalt war nämlich um 1½ % gestiegen von 31,30 % auf 32,88 %. Vermutlich werden aus diesem Produkt nicht nur die Verunreinigungen Eisen und Silizium ausgetrieben, sondern unter der reduzierenden Wirkung des Schwefels im

Schwefelchlorür wird auch die Tonerde langsam reduziert und als Chlorid verflüchtigt.

Bei dem Versuche mit Chlorschwefel war die Apparatur die gleiche wie bei der Anwendung von Röhrennitrid. Das zurückbleibende Nitrid behandelte ich mit 5 ccm Schwefelsäure 1,84 und 20 ccm Wasser; angewandt 0,3819 g.

Vorgelegt 30 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 13,65 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975; gefunden 32,88 % Stickstoff.

Als Abschluß dieser, das technische Aluminiumnitrid charakterisierenden Versuche, führte ich einen Vergleich der Reaktionsfähigkeit von kristallisiertem und von gesintertem Nitrid in der Weise herbei, daß ich von beiden absolut die gleiche Menge mit der gleichen Menge Säure von der nämlichen Konzentration gleichlang erhitzte. Nach gleichzeitigem Abbruch beider Versuche hatte es sich allerdings ergeben, daß die Einwirkungsdauer nicht zur völligen Auflösung genügt hatte, jedoch waren beide Präparate von dem wirklichen Wert gleichweit entfernt.

Das technische Nitrid ergab 30,20 % Stickstoff anstatt 31,28 %, Diffz. 1,08 %; das Röhrennitrid Nr. 7 ergab 31,70 % Stickstoff anstatt 32,79 %, Diffz. 1,09 %.

Technisches Nitrid:	Röhrennitrid.
Angewandte Substanz 0,4349 g	Angewandte Substanz 0,4349 g
Zersetzt mit 15 ccm H Cl 1,19	Zersetzt mit 15 ccm H Cl 1,19
18 „ Wasser.	18 „ Wasser.
Erhitzungsdauer: 9¾ Stunden.	Erhitzungsdauer: 9¾ Utunden.
Vorgelegt 30 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975	Vorgelegt 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975
Zurücktitriert 12,9 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975	Zurücktitriert 7,05 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975
gefunden Stickstoff 30,20 %	gefunden Stickstoff 31,70 %
anstatt 31,26 %	anstatt 32,79 %

Technisches Aluminiumnitrid und Röhrennitrid verhalten sich also, wie die Versuche gezeigt haben, in chemischer Beziehung völlig analog.

48. Bestimmung des spezifischen Gewichts von Röhrennitrid und von technischem Nitrid.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts bei Zimmertemperatur wurde eine geeignete Menge pulverisiertes Nitrid in ein Wägegläschen gebracht und sodann das Gewicht des Gläschens

+ Nitrid bestimmt. Unterdessen war das Pyknometer leer und hierauf mit Wasser oder Toluol jeweils nach Temperaturausgleich gewogen worden. Nun schüttete ich das Nitrid in das teilweise mit Wasser bezw. Toluol gefüllte Pyknometer, entfernte im Vakuum anhaftende Luftblasen, füllte völlig auf und wog hierauf Pyknometer + Flüssigkeit und Aluminiumnitrid. Aus diesen Zahlen ließ sich leicht das Volumen des angewandten Nitrids berechnen und somit das spezifische Gewicht.

1. Bestimmung: Angewendet gechlortes, weißes Röhrennitrid mit 32,34 % Stickstoff.

Pyknometer + Wasser	39,6427 g
Angewandtes Nitrid	0,4004 g
	40,0431 g
Pyknometer + Wasser + Nitrid . . .	39,9037 g
Verdrängte Wassermenge	0,1394 g

$$\text{Spezifisches Gewicht} = \frac{0{,}4404}{0{,}1394} = 2{,}874$$

2. Röhrennitrid Nr. 7 mit 32,79 % N, pulverisiert:

a) mit Wasser:

Pyknometer + Wasser	39,6470 g
Angewandtes Nitrid	0,3344 g
	39,9814 g
Pyknometer + Wasser + Nitrid . . .	39,8660 g
Verdrängte Wassermenge	0,1154 g

$$\text{Spezifisches Gewicht} = \frac{0{,}3344}{0{,}1154} = 2{,}898$$

b) mit Toluol:

Pyknometer + Toluol	36,6183 g
Angewandtes Nitrid	0,4570 g
	37,0753 g
Pyknometer + Toluol + Nitrid . . .	36,9358 g
Gewicht der verdrängten Toluolmenge .	0,1395 g

Spezifisches Gewicht des Toluols $D\ ^{15}/_{15} = 0{,}8723$[1])
Volumen der verdrängten Toluolmenge = 0,1599 ccm

$$\text{Spezifisches Gewicht} = \frac{0{,}4570}{0{,}1599} = 2{,}855$$

Als Mittel des spezifischen Gewichts von gesintertem Röhrennitrid bei Zimmertemperatur berechnet sich somit 2,875, aufgerundet 2,88.

[1]) Perkin, Journ. of the chem. Soc. **69**, 1241 (1896).

Kristallisiertes Aluminiumnitrid, gepulvert, mit 31,30 % Stickstoff.

1. Bestimmung:

Pyknometer + Toluol	36,6111 g
Angewandtes Nitrid	0,6436 g
	37,2547 g
Pyknometer + Toluol + Nitrid . . .	37,0765 g
Gewicht des verdrängten Toluols .	0,1782 g
Spezifisches Gewicht des Toluols . . .	0,8723
Volumen des verdrängten Toluols . . .	0,2043 ccm

$$\text{Spezifisches Gewicht} = \frac{0{,}6436}{0{,}2043} = 3{,}150$$

2. Bestimmung: Kristallisiertes Aluminiumnitrid in Stücken:

Pyknometer + Toluol	36,0200 g
Angewandtes Nitrid	0,3822 g
	36,4022 g
Pyknometer + Toluol + Nitrid . . .	36,2979 g
Gewicht des verdrängten Toluols .	0,1043 g
Spezifisches Gewicht des Toluols $D\ ^{15}/_{15}$	0,8723
Volumen des verdrängten Toluols . . .	0,1195 ccm

$$\text{Spezifisches Gewicht} = \frac{0{,}3822}{0{,}1195} = 3{,}198$$

3. Bestimmung:

Pyknometer + Wasser	39,6454 g
Angewandtes Nitrid	0,6025 g
	40,2479 g
Pyknometer + Wasser + Nitrid . . .	40,0584 g
Gewicht des verdrängten Wassers .	0,1895 g

$$\text{Spezifisches Gewicht} = \frac{0{,}6025}{0{,}1895} = 3{,}179$$

4. Bestimmung:

Pyknometer + Wasser	39,6441 g
Angewandtes Nitrid	1,0763 g
	40,7204 g
Pyknometer + Wasser + Nitrid . . .	40,3823 g
Gewicht des verdrängten Wassers .	0,3381 g

$$\text{Spezifisches Gewicht} = \frac{1{,}0763}{0{,}3381} = 3{,}183$$

Als Mittel des spezifischen Gewichts von kristallisiertem technischen Aluminiumnitrid bei Zimmertemperatur berechnet sich somit

3,177, aufgerundet 3,18.

Zu diesen Bestimmungen ist zu bemerken, daß sie nur als vorläufige gelten können: die verwendeten Präparate sind nicht chemisch reines Aluminiumnitrid, und so hätte es auch keinen Wert gehabt, die genauen Messungen des spezifischen Gewichts mit denselben anzustellen. Ich wollte nur untersuchen, ob erhebliche Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften des gesinterten und des kristallisierten Aluminiumnitrids bestehen; die Unterschiede im spezifischen Gewicht liegen aber innerhalb der Grenzen, die man häufig bei mehr oder weniger hoch erhitzten, schwer schmelzbaren anorganischen Stoffen findet.

Über die Darstellung von Beryllium und über Berylliumnitrid.

49. Darstellung von metallischem Beryllium.

Von den verschiedenen Methoden zur Gewinnung von metallischem Beryllium, das als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Berylliumnitrid dienen sollte, wurde zunächst diejenige von K r ü ß[1]) und M o r a h t gewählt, welche eine gute Ausbeute ergeben soll.

In einem 5 cm dicken, 12 cm hohen zylindrischen Stahlblock wurde eine 10 cm tiefe Bohrung von 2 cm Durchmesser hergestellt, auf deren konische Mündung eine dicht schließende, aufgeschliffene Stahlkappe aufgesetzt werden konnte, die ihrerseits von einem fest aufschraubbaren Deckel niedergehalten wurde. Die Füllung dieses Apparates geschah folgendermaßen: Auf eine dünne Kochsalzschicht wurde Natrium eingefüllt, das in einem, der Dicke der Bohrung entsprechenden Reagensglase unter Petroleum geschmolzen worden war. Nach Feststampfen dieses Reduktionsmittels mit einer ca. 2 mm hohen Kochsalzschicht goß ich das in einem Platintiegel geschmolzene Doppelfluorid ($BeNa_2Fl_4$) darauf, der übrige leere Raum wurde mit Kochsalz bis etwa 1 mm unter dem Verschlußstempel aufgefüllt.

Der gut verschraubte Apparat wurde nun in einer Schmiedeesse dreiviertel Stunden auf Rotglut erhitzt, ich schätze die Temperatur auf 800°, die Zeit des Anwärmens ist hierbei n i c h t gerechnet. K r ü ß und M o r a h t erhitzen 28—29 Minuten auf mittlere Rotglut, offenbar rechnen sie dabei die Zeit des

[1]) B. **23** (1890) 731, Ann. **260**, 161 (1890).

Anwärmens nicht mit, da sie jedoch der Dauer des Erhitzens und der Höhe der Temperatur Bedeutung beilegen, kommt durch die Unterlassung präziserer Angaben über die Anwärmungsperiode eine empfindliche Unsicherheit in diese Vorschrift.

Auf Grund der Gleichung $Na_2 Be Fl_4 + 2 Na = 4 Na Fl + Be$ erfordern 131 g des Fluorids 46 g Natrium, angewendet wurde zunächst ein Präparat mit 7,04 % Beryllium anstatt 6,94 % der Theorie. Im Gegensatz zu Krüß und Moraht, die auf 13,5 g Fluorberylliumfluorkalium 3,8 g Natrium verwenden, fand ich bei diesem Verhältnis nach der Reaktion noch stets reichlich freies Natrium im Apparate vor. Selbst bei Erhöhung der Fluoridmenge auf 18 g unter Beibehaltung von 3,8 g Natrium fand ich immer noch einen unangegriffenen Rückstand dieses Metalls. Nach der Reaktion fanden sich im Apparate die Stoffe den spezifischen Gewichten entsprechend aus dem Schmelzflusse ausgeschieden, zuerst fand ich Natrium, darunter lag zunächst weißes Fluornatrium, dann folgten Salzpartien von grauer bis schwarzer Farbe, die einen eigentümlichen, an Azetylen erinnernden Geruch entwickeln und denen Beryllium und Berylliumnatrium beigemengt war; im unteren Teil des Apparates fanden sich gewöhnlich graue Metallblättchen, ähnlich dem kristallisierten Silizium. Erhalten wurden nur 0,11 g Metall aus 18 g Fluorid, die Isolierung des Metalls wurde durch die Zersetzung des freien Natriums und dessen Legierung mit Beryllium sehr erschwert.

Um das ungleichmäßige Erwärmen in der Schmiedeesse zu umgehen, wurde ein Versuch mit 18 g Fluorid und 3,8 g Natrium im Rößlerofen durchgeführt. Die Füllung war in der bereits geschilderten Weise vorgenommen worden, die Erhitzungsdauer bei einer Temperatur von ca. 1000° betrug 1½ Stunden. Metallnadeln oder Metallpulver in nennenswerter Menge war auch hierbei nicht erhalten worden, es resultierten nur wenige Metallflitter und graues Pulver.

Nachdem noch eine Reihe von weiteren Versuchen nach der Methode von Krüß und Moraht zu keinem befriedigenden Resultate geführt hatten, wurde zu der Darstellung des Berylliums durch Elektrolyse nach P. Lebeaus Angaben übergegangen. Dieser Autor arbeitet in einer Nickeltiegelkathode, indem er das Doppelfluorid mit 6—7 Ampere Stromstärke bei 30—40 Volt Spannung elektrolysiert.

Die Versuchsanordnung war folgende:

Als Elektrolysierstrom diente Gleichstrom von 72 Volt Spannung, der Stromkreis umfaßte das Amperemeter, die Kohleanode, die Nickeltiegelkathode, ein Kupfercoulombmeter und den Widerstand, über Anode und Kathode war ein Voltmeter im Nebenschluß eingeschaltet.

Das Berylliumnatriumfluorid wurde bei dem ersten Versuch mit einem Teclubrenner eingeschmolzen, bei den folgenden Versuchen in einem Tiegelofen mit Nickeldrahtwiderstandsheizung.[1]) Im Nickeltiegel wurden 30 g des Doppelfluorids zum Schmelzen gebracht und mit drei Ampere Stromstärke elektrolysiert. Die Spannung war anfangs niedrig, nur 40 Volt, sprang aber bald auf 60—70 Volt indem gleichzeitig die Stromstärke auf ca. 1 $^1/_2$ Ampere sank und der sogenannte „Anodeneffekt" auftrat.

Der Anodeneffekt besteht in einer Art Leidenfrostschem Phänomen, in ungenügender Benetzung der Anodenkohle. Bei der Elektrolyse von Fluoriden an Kohleelektroden bekommt man nicht Fluor, sondern dieses reagiert mit der Kohle der Anode unter Bildung von gasförmigen Fluoriden,[2]) um die Anode herum bildet sich also eine Gasschicht. Diese drängt nun bei kleinen Anodenoberflächen die Schmelze weg und der Ausgleich der Elektrizität erfolgt durch die trennende Gasschicht hindurch als Lichtbogen. Bei größerer Anodenoberfläche benetzt dagegen die Schmelze reichlicher und die bis auf einen gewissen Grad störend wirkende Erscheinung wird vermindert.

Bis auf Borchers[3]) hatte man in den wissenschaftlichen Laboratorien bei Schmelzelektrolysen vielfach mit dem Anodeneffekt zu kämpfen,[4]) nur die Techniker hatten in ihren Apparaten durch Vergrößerung der Anodenfläche die unangenehme Störung zu vermeiden gewußt. In der Absicht, die anodische Stromdichte herabzusetzen, verwendete ich bei meinen Versuchen nicht die sonst üblichen bleistiftdicken Graphitstäbchen als Anode, sondern Kohlestäbe von 3 cm Durchmesser, wodurch ich eine beträchtliche Vergrößerung der Anodenfläche erzielte. Plötzliche sprunghafte Zunahmen der Stromstärke kommen vielleicht von Berylliumnädelchen, die zwischen der Kohle und dem Nickeltiegel Kurzschluß hervorrufen.

Der Anodeneffekt wird im Verlauf der Elektrolyse geringer und schließlich stellt sich mit 4 Ampere und 50 Volt eine Art Gleichgewicht und ein ruhiger Verlauf ein. Bei dunkler Rotglut ist die Erscheinung auch bedeutend geringer als bei höheren Temperaturen, die zähe Schmelze läßt sich von der Anode viel schwerer wegdrängen als wie die leichtflüssige. Sobald aber der Anodeneffekt nachläßt, sinkt die Temperatur des Bades so bedeutend, daß man von außen heizen muß, somit dient der Anodeneffekt wieder als Wärmequelle. Geht man jedoch zu hoch in der Tem-

[1]) R. Lorenz, Z. f. E'chem. **16**, 185 (1910).
[2]) Moissan, Le Fluor, S. 126, 196 (1900).
[3]) Z. f. E'chem. **4**, 523 (1898).
[4]) Vergl. Muthmann, Hofer u. Weiß, Ann. **320**, 231 (1902). und dazu die Kritik von H. Danneel, Z. f. E'chem. **8**, 413 (1902).

peratur, so vereinigt sich das Beryllium gern mit dem Nickel der Kathode unter Bildung einer leicht schmelzbaren Legierung, die nach Untersuchungen von stud. phil. G. Ostertag 71,39 % Nickel und 27,41 % Be enthält und der Formel $Ni_2 Be_5$ entspricht.[1]) Die Abscheidung der Metalle in einer Schmelzelektrolyse entspricht sozusagen nie dem Faradayschen Gesetz, die ausgeschiedene Menge ist immer bedeutend geringer. Dies kommt von sekundären Reaktionen zwischen dem Metall und der Schmelze, von Verlusten durch Metallnebelbildung, von der Wiedervereinigung des Metalls mit dem Anodenprodukt etc. Nach Lorenz löst sich von einem Metall umsoweniger in der Schmelze auf, bei je niedriger Temperatur man arbeitet.[2]) Dieser Vorteil ist aber gering gegenüber dem Nachteil der pulverigen Abscheidung des Berylliums, weshalb nach meinen Erfahrungen am besten bei mittlerer Rotglut, ungefähr bei 800° gearbeitet wird.

Ein Zusatz von Berylliumkarbonat bezw. Berylliumoxyd hatte nicht den gewünschten Erfolg, den Anodeneffekt zu unterdrücken, es ergab sich vielmehr bei dieser Elektrolyse nur ein minderwertiges, offenbar durch die zugesetzte Beryllerde verunreinigtes Produkt. Bei der Gewinnung des Aluminiums verwendet man bekanntlich ein Bad aus Kryolith und etwa 10 % Tonerde; vergl. z. B. B. Neumann und H. Olsen.[3]) Um die Bildung von Berylliumnatrium zu vermeiden, wurde auf Grund der angewandten Menge des Doppelfluorids die zur Abscheidung des darin enthaltenen Berylliums nötige Strommenge berechnet und kurz vor Erreichung derselben die Elektrolyse abgebrochen. Nach Beendigung der Elektrolyse findet man im unteren Teile des Schmelzkuchens schwarzes metallisches Beryllium und größere glänzende Metallflitter. Die Kohlenelektrode zeigt an der Berührungsstelle mit der Luft eine starke Einschnürung, der Verlust ist teilweise dem Anodeneffekt zuzuschreiben, denn zu Beginn der Elektrolyse riecht man Fluor und Ozon, welche beide die Anode angreifen.

Der zerkleinerte Schmelzkuchen, der übrigens durch rasches Abschrecken der Schmelze zu Pulver zerfällt, wird zunächst mehrmals mit 96 % Alkohol behandelt, um den Angriff des Berylliums durch die Natronlauge zu mäßigen und erst nach wiederholter Behandlung mit Alkohol mit kaltem Wasser gewaschen, wobei starke alkalische Reaktion zu beobachten ist; zum Schlusse dekantierte ich noch mehrmals mit heißem Wasser; bei weiteren Elektrolysen wurde das Auftreten baumartiger Kristalle in der Schmelze beobachtet.

[1]) Berechnet für $Ni_2 Be_5$ 72,07 % Ni, 27,93 % Be.
[2]) R. Lorenz, die Elektrolyse geschmolzener Salze II, 16 (1905).
[3]) Z. f. E'chem **16**, 230 (1910).

Elektrolyse 1: Angewendet wurden 30 g Berylliumnatriumfluorid mit 2,2 g Beryllium, erhalten 0,2494 g.

Bei der Analyse wurden bestimmt der in Säuren unlösliche Bestandteil, das Nickel und das Beryllium. Zu diesem Zweck wurde die Substanz mit warmer konzentrierter Salzsäure behandelt; ein Geruch nach Kohlenwasserstoffen sowie eine schwarze Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit, deuteten auf einen Kohlenstoffgehalt. Nach dem Aufhören jeglicher Wasserstoffentwicklung wurde vom unlöslichen abfiltriert und nach Zusatz von Ammonsulfat sowie von ca. 30 ccm konzentriertem Ammoniak, wobei das Beryllium als Hydroxyd ausfiel, wurde das Nickel bei 60° mittels des elektrischen Stromes ausgeschieden. Hierauf konnte das Berylliumhydroxyd abfiltriert werden.

Angewandt 0,1702 g Rohberyllium
gefunden 0,0044 g = 2,58 % Unlösliches (Kohle, ungelöstes Be O)
0,0018 g = 1,05 % Nickel
0,3097 g Be O = 65,97 % Be
30,40 % O
entsprechend einer Zusammensetzung von
2,58 % Unlöslichem
1,05 % Nickel
48,68 % Beryllium
47,69 % Berylliumoxyd
100,00 %.

Dieser niedrige Metallgehalt wurde wahrscheinlich durch den Zusatz von Berylliumkarbonat zur Schmelze bedingt, da sich das entstehende Berylliumoxyd nicht von dem Metall trennen ließ. Das Aussehen des getrockneten Berylliumpräparates war dementsprechend grau und erdig und unter dem Mikroskop ließen sich neben den Metallkristallen erdige Partikelchen erkennen.

Die nächste Analyse einer Durchschnittsprobe der Schmelzelektrolysen 3, 4 und 5, welche ohne Zusatz von Berylliumkarbonat ausgeführt wurden, gab ein etwas besseres Resultat.

Dieses Mal wurde mit Salzsäure 1:2 in der Kälte behandelt, nur zum Schluß bis zum Aufhören jeglicher Gasentwicklung auf dem Wasserbade wenige Minuten erwärmt. Das Nickel ging hierbei nicht in Lösung, es wurde zusammen mit dem „Unlöslichen" abfiltriert. Das Filtrat elektrolysiert war frei von Nickel. Im Gegensatz zu der ersten Analyse wurde hier, um der kolloidalen Auflösung des Berylliumhydroxyds vorzubeugen, in wenig Salzsäure gelöst und hierauf in einer Porzellanschale durch allmählichen Zusatz von Salpetersäure eine chlorfreie Lösung hergestellt. Aus salpetersaurer Lösung fällt auf Zusatz von Ammoniak

Berylliumhydroxyd auf alle Fälle quantitativ aus. Das Filtrat des Berylliumhydroxydes wurde wieder eingedampft, zum Schluß in einer gewogenen Platinschale mit Schwefelsäure und der Rest als Natriumsulfat gewogen, hierin waren noch Spuren von Kupfer nachweisbar.

Angewendet wurden zur Analyse 0,1566 g Rohberyllium. In Salzsäure 1:2 Unlösliches 0,0047 = 3,00 % Unlösliches. Mit Ammoniak gefällt und geglüht 0,3366 g Be O = 77,49 % Beryllium. In der Platinschale mit Schwefelsäure eingedampft 0,0161 g Natriumsulfat = 0,0095 g Natriumfluorid = 6,07 %, woraus sich unter der Annahme, die Verunreinigung sei Berylliumoxyd, berechnet:

3,00 %	Unlösliches	3,00 %	Unlösliches
77,49 %	Beryllium	69,85 %	Be
6,07 %	Na Fl	21,08 %	Be O
13,44 %	O	6,07 %	Na Fl
		100,00 %.	

Es ist natürlich auch zulässig, anzunehmen, dem Metalle hafte das in Wasser sehr schwer lösliche $Be\,Fl_2$ an; unter dieser Voraussetzung ergibt die Rechnung:

3,00 %	Unlösliches	3,00 %	Unlösliches
77,49 %	Be	74,27 %	Be - metall
13,44 %	Fl (als $Be\,Fl_2$)	16,66 %	$Be\,Fl_2$
6,07 %	Na Fl	6,07 %	Na Fl
		100,00 %.	

Da dieser Berylliumgehalt immer noch weit hinter den Erwartungen zurückblieb, behandelte ich die Gesamtmenge des bisher erhaltenen Berylliums nochmals einen ganzen Tag lang mit kaltem Wasser, um lösliche Salze zu entfernen und unlösliches Oxyd wegzuschwemmen; das nunmehr erhaltene kristallinische Produkt schwamm, größere Partikel ausgenommen, auf Äthylenbromid $d_{10}^{0}{}^{,9}/_{4}{}^{0} = 2{,}19$. Für Beryllium metall wird das spezifische Gewicht angegeben zu (1) 1,64 (Nilson u. Petterssen,)[1] (2) 1,85 (Abegg,)[2] (3) 2,1[3] Berylliumoxyd $d_{20}{}^{0}/_{4}{}^{0}$ 2,964 (Abegg,)[4] für Berylliumfluorid $d_{15} = 2{,}1$ (Lebeau)[5] für basisches Berylliumfluorid 5 $Be\,Fl_2$ 2 Be O $d_{15}{}^{0} = 2{,}01$ (Lebeau l. c.).

Die nach Methode II ausgeführte Analyse ergab bei Anwendung von 0,1000 g Be 0,2313 g Berylliumoxyd = 83,86 % Metall, in der Platinschale fand sich ein Alkalisulfatrückstand von 0,0064 g,

[1]) B **11**, 381 (1878).
[2]) Hdbch. II, 2 S. 12.
[3]) Eng. and Mining Journ. **61**, **162** (1896), Chem. Ztg. Repertorium 1896 S. 82.
[4]) Hdbch. II **2**, S. 18.
[5]) C. R. **126**, 1418 (1898).

daraus berechnet sich 83,86 % Be
3,78 % Na Fl
12,36 % O oder Fl_2

und nach obigen Prinzipien umgerechnet

unter der Annahme die Verunreinigung sei Oxyd		unter der Annahme die Verunreinigung sei Fluorid	
76,83 %	Be - metall	80,90 %	Be - metall
19,39 %	Be O	15,32 %	$Be Fl_2$
3,78 %	Na Fl	3,78 %	Na Fl
100,00 %		100,00 %	

In dem Bestreben, ein möglichst reines Beryllium herzustellen, versuchte ich diesem Ziele durch eine Änderung des Anodenmaterials näher zu kommen.

Die bisherigen Versuche hatten stets neben feinem Pulver größere Kristallblättchen ergeben, vielleicht enthalten gerade diese Kriställchen Kohlenstoff bezw. Karbid und man könnte sie im Vergleich mit Gußeisen „Gußberyllium" nennen. Der Kohlenstoff ist chemisch gebunden und entweicht mit Säuren als Kohlenwasserstoff. Große Schwierigkeiten bietet die elektrolytische Darstellung des Berylliums in Bezug auf die Auswahl des Anodenmaterials. Einem geschmolzenen Fluoridbade widersteht keines der sonst bei Fluor gebräuchlichen Metalle, Nickel wird leicht gelöst, Kupfer, das sonst dem Fluor bezw. der Fluorwasserstoffsäure standhält, versagt hier völlig, selbst Platin ist ungeeignet. Ich versuchte deshalb eine in wäßriger Lösung gegen Halogene widerstandsfähige Eisenoxyduloxydanode. Scheinbar ging die Sache sehr gut, es trat kein Anodeneffekt auf, bei der niedrigen Spannung von 3,5 Volt konnte ich mit 4 Ampere Stromstärke arbeiten.

Nach beendigter Elektrolyse zeigte sich aber die Elektrode stark angegriffen, sie war als Ferrifluorid gelöst worden, zahlreiche Splitter des Elektrodenmaterials durchsetzten den Schmelzkuchen und das darin enthaltene Beryllium war völlig unbrauchbar.

Nach diesem Mißerfolge versuchte ich der Auflösung der Anode durch Anwendung von Graphit zu begegnen. 7 Graphitstäbe von je 9 mm Durchmesser wurden in Form eines regelmäßigen Sechsecks mit Draht zusammengebunden. Die Stromverhältnisse waren folgende: Badspannung 18 Volt, Stromstärke 3,3 Ampere. Es machte sich ein starker Geruch nach Fluor bemerkbar, die oft gehörte Behauptung, man könne durch Schmelzelektrolyse kein Fluor herstellen, weil es kein Elektrodenmaterial gibt, das diesem widersteht, ist also unrichtig. Infolge des Ausbleibens des Anodeneffektes bleibt aber die Badspannung zu

niedrig und ich erhielt fast nur Beryllium p u l v e r anstatt der großblättrigen Kristalle. Offenbar vermag dieses der Behandlung mit heißem Wasser weniger Widerstand entgegenzusetzen: ich halte es deshalb für besser, das Auswaschen mit kochendem Wasser bei Beryllium zu unterlassen und vielmehr durch höhere Temperatur des Bades, nötigenfalls unter beständigem Heizen von außen, auf die Bildung der großblätterigen Kristalle hinzuarbeiten. Sie setzen sich auch mit Wasser rascher ab, so daß der feine graue Schlamm, der Beryllerde oder Berylliumfluorid enthält, leichter von ihnen abgeschwemmt werden kann als wie von einem pulverförmigen Berylliumpräparate.

Das durch Anwendung einer Graphitanode erhaltene Beryllium löste sich auch nicht völlig in Salzsäure, es war kohlenstoff- und oxydhaltig. 0,1000 g ergaben 0,0045 g unlöslichen Rückstand = 4,50 %, 0,1610 g Berylliumoxyd = 58,05 % Beryllium und 0,0199 g Natriumsulfatrückstand in der Platinschale = 11,77 % Natriumfluorid. Das schlechte Resultat kommt offenbar vom ungenügenden Auswaschen.

Überblickt man alle bisherigen Darstellungsversuche des Berylliums, so erscheint diejenige mit Kohleelektroden immer noch als die beste. Ich kehrte deshalb zu dieser Methode zurück. Die bei der folgenden Elektrolyse angewandten 60 g Doppelfluorid enthielten 4,4 g Beryllium, geheizt wurde von außen mit einem Teclubrenner. Spannung 40 Volt, Stromstärke 3,5 Ampere. Dauer des Versuches 2 Stunden. Kupferniederschlag am Voltameter 8,31 g, erhalten 0,384 g Beryllium = 8,7 % Stromausbeute. Das Beryllium schied sich wieder in großblätterigen Kristallen ab, bei der Reinigung ist in Betracht zu ziehen, daß im Verlauf der Elektrolyse wohl aus dem Berylliumfluorid durch Hydrolyse oder aus schon abgeschiedenem Berylliummetall durch Verbrennen Berylliumoxyd entsteht, das nicht durch Auflösung aus dem Rohmetall entfernt werden kann. Außerdem ist das Natriumfluorid von den vier Natriumhaloiden am schwersten löslich, in 100 Teilen Wasser lösen sich nur 4,8 Teile des Salzes. Um das Natriumfluorid völlig zu entfernen, wurde solange ausgewaschen, bis eine größere Menge des Waschwassers nach dem Eindampfen keinen nennenswerten Rückstand hinterließ, so bestimmte ich in 50 ccm nur 0,6 mg Rückstand.

Zwecks Analyse schlug ich den bereits geschilderten Weg ein. 0,1 g Metall wurde in Salzsäure gelöst, das Ungelöste durch ein gewogenes Filter abfiltriert und das mit Salpetersäure eingedampfte Filtrat mit Ammoniak gefällt. Das Filtrat vom $Be(OH)_2$ in der Platinschale mit Schwefelsäure eingedampft, ergab noch 0,0078 g Na_2SO_4 oder 4,61 % Natriumfluorid. Die Analyse hatte ergeben:

0,0136 g = 13,6 % Unlösliches, 0,2337 g Be O = 0,08473 g Be und 0,0078 g Na_2SO_4 = 4,61 % Na Fl;

13,60 %	Unlösliches
84,73 %	Be
4,61 %	Na Fl
102,94 %	

Sieht man von dem Oxyd ab, das sich nicht herauswaschen läßt, so hat man ein ziemlich reines Metall vor sich. Der Oxydgehalt dürfte im Verlaufe der Elektrolyse zustande kommen durch Basischwerden der Schmelze.

Bei einer weiteren Elektrolyse, die Herr stud. phil. G. Oesterheld mit Hilfe des Doppelsalzes Na [Be Fl_3] ausführte, gelang es schließlich, ein noch reineres Präparat zu bekommen. Angewandt wurden 40 g des amorphen, glasartigen, zähflüssigen Doppelfluorids; die Elektrolyse verlief anfänglich ohne Anodeneffekt, so daß bei 16 Volt Spannung 4 Ampere durchgesandt werden konnten, nach 45 Minuten trat aber der Anodeneffekt ein, indem die Spannung gelegentlich bis auf 50 Volt stieg und die Stromstärke auf 3 — 2 Ampere sank. Die Schmelze erstarrte strahlig kristallinisch und löste sich schwer aus dem Tiegel; nach dem Pulvern und zweitägigem gründlichen Auswaschen blieben 0,532 g Berylliummetall in kleinen Blättchen zurück.

0,1152 g Rohberyllium hinterließen beim Auflösen in verdünnter Salzsäure 0,0014 g Unlösliches und gaben nach dem Abdampfen mit Salpetersäure und Fällen mit Ammoniak 0,3009 g Be O.

1,24 % Unlösliches		1,24 %	Unlösliches
94,61 % Beryllium	resp.	92,25 %	Beryllium
4,15 % Sauerstoff		6,51 %	Berylliumoxyd
		100,00 %	

Da Wöhler[1]) Beryllium unter einer Kochsalzdecke eingeschmolzen haben will, brachte ich etwas von dem unreinen Berylliumpräparate in einen Magnesiatiegel, bedeckte es reichlich mit Kochsalz und erhitzte im Muffelofen. Trotzdem der Schmelzpunkt dieses Salzes erreicht worden war, fand ich nach Beendigung des Versuches kein Metallkorn vor. Da aber das Kochsalz bereits bei seinem Schmelzpunkt merklich verdampft, ist eine Temperatursteigerung nicht möglich, ohne das Verbrennen des Berylliums zu riskieren.

Ich ging deshalb zu Natriumfluorid über, welches erst bei 980° schmilzt, eine Temperatur, die nach den Angaben einiger

[1]) Pogg. Ann. **13**, 577 (1828).

Forscher über den Schmelzpunkt des Berylliums[1]) hätte genügen müssen. Ich erhitzte deshalb das Beryllium unter dieser Salzdecke 1 Stunde 20 Minuten auf 1050—1100°, fand aber auch nach diesem Versuch kein Metallkorn vor.

Dagegen machte ich beim Auswaschen der Schmelze die unangenehme Beobachtung, daß diese stark basisch reagierte, es war wohl durch Reaktion mit dem Magnesiatiegel Natriumberyllat entstanden, das mit Wasser wieder Berylliumhydroxyd und Natronlauge zu bilden vermag, zugleich war der Magnesiatiegel völlig zerstört worden.

50. Darstellung von Berylliumnitrid mit Stickstoff.

Als Ausgangsmaterial zu meinen Nitridierungsversuchen diente mir zunächst das 76,8 prozentige Beryllium, das sich in einer Achatschale unschwierig pulverisieren ließ.

Das schwarze Metallpulver wog ich in ein Nickelschiffchen ein und erhitzte es 1½—2 Stunden in möglichst sauerstoffreiem Stickstoff auf ca. 1040°. Nach dieser Zeit fand ich im Schiffchen eine graue, gesinterte Masse, deren Bildung mit einer beträchtlichen Gewichtsvermehrung verbunden war. Gröbere Partikel von Beryllium lassen sich ebensowenig nitridieren wie kompaktes Aluminium; auch wurden die Produkte der ersten Nitridierung nochmals pulverisiert, einer Nachnitridierung unterworfen.

Bei wiederholten Versuchen konnte ich stets eine bedeutende Gewichtszunahme feststellen, eine sichtbare Stickstoffabsorption, wie sie bei der Bildung des Aluminiumnitrids zu sehen ist, ließ sich hier infolge der geringen angewendeten Mengen nicht konstatieren.

Die Analyse des Berylliumnitrids versuchte ich mit verdünnten Säuren auszuführen. 0,3312 g desselben wurden mit einem Gemisch von 20 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure 1,84 versetzt, hierbei war schon eine Zersetzung des Nitrids in der Kälte zu beobachten, die durch Erwärmen in einer Viertelstunde beendet ist. Den unzersetzten, durch Kohle schwarz gefärbten Rückstand filtrierte ich auf ein gewogenes Filter ab, 0,0247 = 6 % Unlösliches.

In dem gleichen Apparate, wie ich ihn bei der Analyse des Aluminiumnitrids verwendete, führte ich auch hier eine Stickstoffbestimmung aus.

[1]) Abegg, Hdbch. II, 2. S. 12; vergl. dagegen J. H. Pollok, Journ. chem. Soc. London **85**, 603 (C. 1904, I, 1593): „metallisches Beryllium verflüchtigt sich unter Atmosphärendruck ohne zu schmelzen."

Vorgelegt 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 12,15 ccm

$\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975; gefunden Stickstoff 29,80 %

Bei einem weiteren Nitridierungsversuch von 0,5269 g Beryllium à 76,83 % während 1½ Stunden im sauerstoffreien Stickstoffstrome bei 900° erhielt ich eine Zunahme von 0,1559 g entsprechend 29,58 %.

Bei 76,83 % Beryllium enthielten die 0,6828 g Rohnitrid
0,5269 × 76,83 = 0,4048 g Beryllium
0,1559 g Stickstoff
also 0,5607 g Berylliumnitrid,
die Zunahme entspricht dem Stickstoff und hier 38,45 %

Zur Analyse dieses Nitrids verwendete ich als zersetzende Säure 15 ccm Salzsäure 1,18, und 15 ccm Wasser, die in einer Porzellanschale auf 0,1471 g Nitrid gegossen wurden. Eine Gasentwicklung, die auf freies Beryllium hingewiesen hätte, ließ sich nicht wahrnehmen, nach viertelstündigem Kochen mit dieser Säure wurde aus stark alkalischer Flüssigkeit das Ammoniak abdestilliert.

Der Prozentgehalt Stickstoff wurde wie folgt auf 100 prozentiges Nitrid umgerechnet.

Bei Anwendung von 0,5269 g Rohberyllium ergab sich eine Zunahme von 0,1559 g und somit 0,6828 g Rohnitrid, das aber nur 0,5607 g reines Berylliumnitrid enthalten kann, oder also höchstens 82,12 prozentig ist.

Angewandt wurden 0,1471 × 82,12 = 0,1208 Reinnitrid.

Vorgelegt 10 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,0975; zurücktitriert 4,4 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,0975; gefunden 35,62 % Stickstoff.

auf Rohnitrid berechnet 29,25 % Stickstoff

Stickstoffzunahme 29,58 %

Vorliegendes Berylliumnitrid besteht also, vorausgesetzt, daß wirklich alles Beryllium mit dem Stickstoff reagiert hat und daß sich das Nitrid nachträglich nicht veränderte, aus

64,38 % Beryllium und
35,62 % Stickstoff.

Auf Grund dieser Versuche ist also die Existenz einer Berylliumstickstoffverbindung erwiesen; besser gelang mir die Darstellung von Berylliumnitrid bei Anwendung der von Herrn stud. phil. G. Oesterheld dargestellten Präparate mit 92,25 % Beryllium.

Die Nitridierung des Berylliums ist keineswegs eine so leichte Aufgabe wie diejenige des Nitridierens von Aluminium. Da sich das Metall im Anfang nicht genügend pulverisieren läßt, ist dementsprechend auch die Stickstoffaufnahme eine geringe. Die erste oberflächliche Nitridierung erleichtert jedoch das Pulvern des Präparates, wodurch es bei ca 1100° für Stickstoff aufnahmefähiger gemacht wird; man erhält bei der Nachnitridierung beträchtliche Gewichtszunahmen.

Nach dreimaligem Nitridieren von jeweils 2½ Stunden bei 1100—1150° war die theoretisch mögliche Gewichtszunahme erreicht. Zur Stickstoffbestimmung kochte ich 0,1500 g dieses Nitrids mit 5 ccm Schwefelsäure 1,84 und 40 ccm Wasser im Kjeldahlkolben dreiviertel Stunden lang.

Vorgelegt wurden 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,036; zurücktitriert 17,4 ccm

$$\frac{n}{2} \text{ Na OH} \times 1{,}036$$

Der Stickstoffgehalt berechnet sich demnach zu 36,79 %

Eine zweite Portion 0,1500 g Nitrid wurde mit 25 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure gekocht, von Unlöslichem abfiltriert und mit Ammoniak gefällt. Gefunden wurden 0,1898 g Be O, hieraus berechnet sich 45,69 % Beryllium.

Das Präparat enthält also 36,76 Teile Stickstoff auf 45,69 Teile Beryllium = 82,45 Teile Nitrid oder

44,58 % Stickstoff auf
55,42 % Beryllium.

Natürlich steckt in dem gefällten Berylliumoxyd auch noch das Berylliumoxyd, das im rohen Metall enthalten war, das Verhältnis von Beryllium und Stickstoff ist also in Wirklichkeit in dem Sinne zu verschieben, daß der Stickstoffgehalt gegenüber dem Berylliumgehalt sich erhöht. Es dürfte somit das normale Nitrid $Be_3 N_2$ vorliegen, das die Zusammensetzung

50,70 % N und
49,30 % Be besitzt.

51. Darstellung von Berylliumnitrid mit Ammoniak.

Beim Erhitzen von gepulvertem Beryllium in einem Nickelschiffchen im Ammoniakstrome, erneutem Pulvern und abermaligem Nachnitridieren, erhielt ich in der Tat eine ansehnliche Gewichtszunahme.

0,3240 g Rohberyllium nahmen 0,2081 g Stickstoff auf, umgerechnet auf 100 % Metall ergibt sich:

$0{,}3240 \times 76{,}83 = 0{,}2489$ g Beryllium
0,2081 g Gewichtszunahme
0,4570 g Berylliumstickstoffverbindung;
die Gewichtszunahme entspricht also nicht weniger als 83,60 %. (gegenüber den berechneten 102,6).

Bei einer weiteren Darstellung von Berylliumnitrid, wobei ich 0,1518 g des gepulverten 76,83 % Metalls auf 850° im Ammoniakstrome erhitzte, erhielt ich eine Zunahme von 0,1200 g. Die 0,1518 g Rohmetall enthalten 0,1166 g Beryllium, die Zunahme beträgt also 103 % (berechnet 102,6).

Zur Analyse wurden 0,2107 g Nitrid im Kjeldahlkolben mit 20 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure 1,84 gekocht. Unter Berücksichtigung des Gehaltes 87,05 % beträgt die Einwage 0,1834 g Reinnitrid.

Vorgelegt 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl $\times$ 1,097; zurücktitriert 13,5 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH $\times$ 1,097; gefunden 48,37 % Stickstoff.

Zur Berylliumbestimmung löste ich 0,0434 g Nitrid in Salzsäure, und filtrierte den kohligen Rückstand ab. Die Salzsäure zerstörte ich mit Salpetersäure und dampfte, mit Rücksicht auf die geringe Menge der Analysensubstanz, in einer Platinschale zu Berylliumoxyd ein; gefunden wurden 0,0648 g dieses Oxyds, entsprechend 53,92 % Beryllium. In dem gewogenen Berylliumoxyd steckt natürlich auch zum Teil der Berylliumoxydgehalt des Rohmetalls, so daß die Analyse nicht vollkommen richtig ausgerechnet werden kann. Die Zahl für Beryllium ist sicher zu hoch.

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit den für Be_3N_2 berechneten, so ergibt sich eine ziemlich gute Übereinstimmung

Be_3N_2	Berechnet:	49,30 % Be;	50,70 % N.
	Gefunden:	53,92 % „ (zu hoch)	48,37 % N.

Demgemäß erhält man also bei der Einwirkung von Ammoniak auf Berylliummetall das erwartete Nitrid von der Formel Be_3N_2.

52. Berylliumnitrid und kochendes Wasser.

Zur Untersuchung dieser Frage kochte ich 0,2326 g Rohberylliumnitrid mit 36,76 % Stickstoff mit Wasser in dem mehrfach beschriebenen, für die Ammoniakdestillation verwendeten Apparat und destillierte in einer halben Stunde 400 ccm ab. Ich

hatte vorgelegt: 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,036, zurücktitriert 23,5 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,036, hieraus berechnet sich der abgespaltene Stickstoff zu 4,68 %

Das Nitrid ließ ich im Kolben und kochte ein zweites Mal im Dampfstrom, so daß sich allmählich wieder 400 ccm in der Vorlage sammelten.

Vorgelegt 25 ccm $\frac{n}{2}$ H Cl × 1,036, zurücktitriert 22,9 ccm $\frac{n}{2}$ Na OH × 1,036; der abgespaltene Stickstoff entspricht also 6,54 %

Zusammenstellung der Resultate.

1. Es wird eine genaue Vorschrift zur Darstellung von Aluminiumnitrid aus Aluminiumbronzepulver und Stickstoff gegeben.
2. Aluminiumnitrid wird durch Wasser unter Bildung von Aluminiumhydroxyd und Ammoniak zersetzt.
3. Aluminiumnitrid wird durch wäßrige, besser noch durch schmelzende Alkalien zersetzt, die letztere Reaktion wird zu einer Analysenmethode benützt und ein geeigneter Apparat beschrieben.
4. Aluminiumnitrid wird durch Kochen mit wäßrigen Säuren in wenigen Stunden vollkommen zersetzt unter Bildung von Aluminium- und Ammoniumsalzen der betr. Säuren. In dieser Richtung werden untersucht Flußsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Hexachloroplatinsäure.
5. Es wird auf das Verhalten des Aluminiumnitrids gegen verdünnte Schwefelsäure eine neue Analysenmethode begründet.
6. Aluminiumnitrid wird durch wäßrige Lösungen leicht hydrolisierbarer Salze ähnlich wie durch Säuren, aber langsamer zersetzt.
7. Aluminiumnitrid wird in der Hitze von Chlorgas in Aluminiumchlorid und Stickstoff zersetzt. Völlig trockenes Chlor wirkt langsam, feuchtes Chlor sehr stark ein.
8. Aluminiumnitrid wird in der Hitze von Bromdampf nur wenig angegriffen. Enthält es freies Aluminium oder Eisen, so werden diese Verunreinigungen entfernt und der relative Stickstoffgehalt des Nitrids erhöht.

9. Aluminiumnitrid wird in der Hitze von Chlorwasserstoff langsam in sublimierendes Aluminiumchlorid und Ammoniumchlorid verwandelt. Auch hierbei werden zuerst die Verunreinigungen entfernt, das Verfahren kann zur Anreicherung von unreinem Aluminiumnitrid dienen.
10. Schwefelchlorür greift bei hoher Temperatur Aluminiumnitrid energisch an unter Bildung von Aluminiumchlorid und Stickstoff.
11. Schwefel reagiert bei ca. 400° langsam und sehr unvollständig mit Aluminiumnitrid.
12. Schwefelwasserstoff wirkt auch bei hoher Temperatur kaum auf Aluminiumnitrid.
13. Schwefeldioxyd wirkt nicht auf Aluminiumnitrid ein.
14. Schwefelkohlenstoff reagiert bei langdauernder Einwirkung auf Aluminiumnitrid unter Bildung von Aluminiumsulfid und freiem Stickstoff bezw. Schwefelstickstoff, und Abscheidung von Kohle.
15. Phosphor wirkt beim Erhitzen im Einschmelzrohr langsam unter Verdrängen des Stickstoffs ein.
16. Phosphortrichlorid wirkt auf Aluminiumnitrid nicht ein.
17. Luft und Sauerstoff verwandeln Aluminiumnitrid von 830° ab langsam in Aluminiumoxyd.
18. Kohlendioxyd oxydiert Aluminiumnitrid bei Temperaturen über 1100° zu Aluminiumoxyd.
19. Von oxydierend wirkenden Stoffen reagiert energisch Kaliumdichromat, glatt Bleichromat (man kann darauf eine Analysenmethode gründen), energisch Natriumperoxyd, Bleioxyd; wenig oder gar nicht wirken Kupferoxyd, Bariumperoxyd, Cerdioxyd, Salpeter, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat.
20. Kohlenoxyd ist ohne Wirkung auf Aluminiumnitrid.
21. Beim Erhitzen von Aluminiumnitrid mit Alkalikarbonaten entstehen kleine Mengen von Cyaniden; die Reaktion verläuft besser bei Zusatz von Kohle und am besten in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd.
22. Absoluter Alkohol reagiert mit Aluminiumnitrid beim Erhitzen auf 230° langsam unter Bildung von Aluminiumhydroxyd und Triaethylamin.
23. Wasserstoff, Kohlenstoff, Bor und Silizium sind ohne Wirkung auf Aluminiumnitrid.
24. Technisches, kristallisiertes und gesintertes Röhrennitrid unterscheidet sich nicht durch ihre chemischen Reaktionen, wohl aber durch ihr spezifisches Gewicht.
25. Aluminiumkarbid ist bei Temperaturen bis 1200° nicht imstande, Stickstoff aufzunehmen.

26. Die Darstellung von Berylliummetall aus Natriumberylliumfluorid durch Elektrolyse im Schmelzfluß wird genau beschrieben.
27. Beryllium wird durch Erhitzen im Stickstoff- oder Ammoniakstrom in das Nitrid Be_3N_2 verwandelt.
28. Berylliumnitrid zersetzt sich mit Wasser nicht rascher als Aluminiumnitrid, wohl aber mit wäßrigen Säuren oder mit gasförmigem Chlorwasserstoff.

Vita.

Ich Julius, Gustav, Adolf Spengel wurde geboren zu Frankfurt am Main am 10. September 1880 als Sohn des zu München verstorbenen Kaufmanns Friedrich Spengel und dessen Ehefrau Emilie, geb. Benkard. Vom Jahre 1887 bis 1890 besuchte ich die Vorschule der Klingeroberrealschule zu Frankfurt am Main und nach Übersiedlung meiner Eltern nach München von 1890 bis 1891 die Bürgerschule. Hierauf trat ich in die Kgl. Luitpoldkreisrealschule ein, die ich mit dem Absolutorialzeugnis 1898 verließ.

Als Vorbereitung zu meinem künftigen Beruf besuchte ich vom Oktober 1898 bis April 1900 die Kgl. Industrieschule München. Im Sommersemester 1900 begann ich meine Studien an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe; ich bestand hier das Verbandsexamen und erwarb im Jahre 1906 den akademischen Grad eines Diplom-Ingenieurs.

In Karlsruhe hörte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren Engler, Bunte, Leblanc, Haber, Wöhler, Dieckhoff, Eitner, Kast, Teichmüller, Lintner, Lehmann, Mie, Futterer, Schwarzmann, Paulcke.

Von April 1907 bis Juni 1908 war ich in der Zementindustrie als Betriebschemiker tätig, von Juni 1908 bis April 1909 als Assistent der Großh. Chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt zu Karlsruhe.

Von April 1909 bis Mai 1911 war ich wieder in der Zementindustrie tätig; vom Sommersemester 1911 an war ich drei Semester Studierender an der Universität Basel.

In Basel besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren Fichter, Rupe, Hagenbach, Schmidt, Preiswerk; im Sommersemester 1911 war ich Privatassistent des Herrn Professor Fichter.

Allen ihnen, meinen verehrten Lehrern, möchte ich an dieser Stelle meinen besten Dank für das bewiesene Wohlwollen aussprechen.